

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-049023

(43)Date of publication of application : 21.02.2003

(51)Int.Cl.

C08L 21/00

C08L101/00

(21)Application number : 2002-131933

(71)Applicant : DAICEL DEGUSSA LTD

(22)Date of filing : 07.05.2002

(72)Inventor : IKUTA TATSU
KOMADA HAJIME
ROKUTA MITSUTERU

(30)Priority

Priority number : 2001162821 Priority date : 30.05.2001 Priority country : JP

(54) COMPOSITE DISPERSION AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a composite dispersion which has a rubber phase and a resin phase strongly bonded to each other in a wide combination of the resin with the rubber and has both the characteristics of the rubber and the resin.

SOLUTION: The composite dispersion comprising the vulcanized rubber phase as a continuous phase and a dispersion phase can be produced by melting and kneading the resin and an unvulcanized rubber (especially a rubber composition containing a radial initiator and a vulcanization activator), molding the product, and then vulcanizing or crosslinking the unvulcanized rubber. The resin includes active atom-having resins (thermoplastic resins such as polyamide-based resins, thermosetting resins, crosslinked or cured resins). In the composite dispersion, the rubber phase forms a matrix phase, and dispersion phase particles (resin) can partially be exposed to the surface of the dispersion. Therefore, the composite dispersion can maintain the characteristics of the rubber and develop the characteristics (for example, the sliding property) of the resin on the surface.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The compound dispersing element from which a vulcanized-rubber phase and a resin phase are the compound dispersing elements joined directly, a vulcanized-rubber phase constitutes a matrix phase, and the resin phase constitutes the dispersed phase.

[Claim 2] The compound dispersing element according to claim 1 which forms sea island structure by the vulcanized-rubber phase and the resin phase.

[Claim 3] The compound dispersing element according to claim 1 which the dispersed phase particle has exposed to a front face partially.

[Claim 4] The compound dispersing element according to claim 1 by which the resin phase is constituted from one [at least] component among thermoplastics and thermosetting resin.

[Claim 5] Thermoplastics A polyamide system resin, a polyester system resin, the poly (thio) ether system resin, A polycarbonate system resin, a polyimide system resin, a polysulfone system resin, A polyurethane system resin, a polyolefine system resin, a halogen content resin, a styrene resin, It is a kind at least. (Meta) it was chosen from an acrylic resin and thermoplastic elastomer -- Thermosetting resin Phenol resin, an amino resin, an epoxy resin, silicone resin, The compound dispersing element according to claim 4 which was chosen from a thermosetting polyimide system resin, a thermosetting polyurethane system resin, the thermosetting acrylic resin, the vinyl-ester system resin, the unsaturated-polyester system resin, and the diallyl-phthalate system resin and which is a kind at least.

[Claim 6] The compound dispersing element according to claim 1 by which the resin phase is constituted at least from a kind of resin chosen from an aliphatic polyamide system resin, an aromatic-polyester system resin, a polyacetal system resin, a polyphenylene-ether system resin, a polysulfide system resin, a polyolefine system resin, a polyurethane system resin, a polyamide system elastomer, the polyester system elastomer, the polyurethane system elastomer, the polystyrene system elastomer, and the polyolefine system elastomer.

[Claim 7] The compound dispersing element according to claim 1 by which the rubber phase is constituted at least from a kind of rubber chosen from diene system rubber, olefin system rubber, acrylic rubber, a fluororubber, silicone system rubber, and urethane system rubber.

[Claim 8] The compound dispersing element of a vulcanized-rubber phase and a resin phase according to claim 1 which are a vulcanized-rubber phase / resin phase = 90 / 10 - 10/90 (weight ratio) comparatively.

[Claim 9] The compound dispersing element according to claim 1 currently formed with the constituent with which at least one side contains at least one sort of vulcanizing agents among a radical generating agent and sulfur among a vulcanized-rubber phase and a resin phase.

[Claim 10] A resin phase is the following formula (1).

$$S = (\text{CHOMO}, n) \frac{2}{|E_c - \text{EHOMO}, n|} + (\text{CLUMO}, n) \frac{2}{|E_c - \text{ELUMO}, n|} \quad (1)$$
 (among a formula) E_c , CHOMO, n , EHOMO, n , CLUMO, n , ELUMO, and n It is the value with which all were computed by the semiempirical molecular orbital method MOPACPM3. E_c shows the radical orbital energy (eV) of a radical generating agent. CHOMO and n show the molecular orbital coefficient of the highest occupied molecular orbital (HOMO) of the n -th hydrogen atom which constitutes the base unit of a resin, and/or a sulfur atom. EHOMO and n show the orbital energy (eV) of Above HOMO, and CLUMO and n show the molecular orbital coefficient of a minimum sky molecular orbital (LUMO) of the n -th aforementioned hydrogen atom and/or a sulfur atom. ELUMO and n -- the orbital energy (eV) of Above LUMO -- being shown -- the compound dispersing element according to claim 9 which consists of resins which have an average of two the hydrogen atoms and/or sulfur atoms whose orbital interaction energy coefficient S expressed is 0.006 or more at least in a monad

[Claim 11] Complex according to claim 1 which consists of at least one sort of cross-linking resins chosen from the thermosetting resin in which a resin phase has the thermoplastics and the cross-linking functional group

which have a unsaturated bond.

[Claim 12] Complex according to claim 11 whose thermoplastics which has a unsaturated bond is either of following the (1) - (3).

(1) The polymer blend which consisted of a resin which has the thermoplastics (3) unsaturated bond which introduced the unsaturated bond by resin (2) copolymerization or copolycondensation generated by the reaction of the polymerization nature compound which has a reactant machine (A) and a unsaturated bond, and the thermoplastics which has a reactant reactant machine (B) to the aforementioned reactant machine (A), and a resin [Claim 13] Complex according to claim 11 or 12 whose concentration of a unsaturated bond is 0.01-6.6 mols to 1kg of resins.

[Claim 14] The compound dispersing element according to claim 9 as which the radical generating agent was chosen from organic peroxide, the azo compound, and the sulfur content organic compound and which is a kind at least.

[Claim 15] The compound dispersing element according to claim 9 whose radical generating agent is organic peroxide.

[Claim 16] The compound dispersing element according to claim 9 currently formed with the constituent with which a vulcanized-rubber phase contains a vulcanizing agent 1 - 10 weight sections to the unvulcanized-rubber 100 weight section.

[Claim 17] The compound dispersing element according to claim 1 currently formed with the constituent with which at least one side contains a vulcanization activator among a vulcanized-rubber phase and a resin phase.

[Claim 18] The compound dispersing element according to claim 17 whose vulcanization activator is the organic compound which has at least two polymerization nature unsaturated bonds in a monad.

[Claim 19] The compound dispersing element according to claim 17 currently formed with the constituent which contains the vulcanization activator 0.1 - 5 weight sections to the vulcanized-rubber phase and/or resin phase 100 weight section.

[Claim 20] The manufacture method of the compound dispersing element are the method of manufacturing the compound dispersing element which consisted of a vulcanized-rubber phase and a resin phase by kneading and fabricating rubber and a resin, and using an unvulcanized rubber as the aforementioned rubber.

[Claim 21] The manufacture method according to claim 20 that one [at least] component contains a vulcanizing agent among rubber and a resin.

[Claim 22] The manufacture method according to claim 20 that a resin is a particulate matter.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-49023
(P2003-49023A)

(43)公開日 平成15年2月21日(2003.2.21)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコト* (参考)

C 0 8 L 21/00

C 0 8 L 21/00

4 J 0 0 2

101/00

101/00

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 29 頁)

(21)出願番号 特願2002-131933(P2002-131933)

(22)出願日 平成14年5月7日(2002.5.7)

(31)優先権主張番号 特願2001-162821(P2001-162821)

(32)優先日 平成13年5月30日(2001.5.30)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000108982

ダイセル・デグサ株式会社

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

(72)発明者 生田 達

兵庫県神戸市東灘区西岡本5-6-23

(72)発明者 駒田 肇

兵庫県姫路市辻井7-7-37

(72)発明者 六田 充輝

兵庫県姫路市網干区余子浜1903-3-2-223

(74)代理人 100090686

弁理士 鍛田 充生

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 複合分散体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 樹脂とゴムとの幅広い組合せにおいて、ゴム相と樹脂相とが強固に接合し、かつゴムと樹脂との双方の特性を有する複合分散体を提供する。

【解決手段】 樹脂と未加硫ゴム（特に、ラジカル発生剤と加硫活性剤とを含むゴム組成物）とを熔融混練し、成形するとともに、前記未加硫ゴムを加硫又は架橋させ、加硫ゴム相が連続相、樹脂相が分散相を構成している複合分散体を製造できる。前記樹脂としては、活性原子を有する樹脂（ポリアミド系樹脂などの熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、架橋又は硬化した樹脂）が使用される。前記複合分散体では、ゴム相がマトリックス相を形成し、表面に分散相粒子（樹脂）が部分的に露出できるため、ゴムの特性を有しつつ、表面に樹脂の特性（例えば、摺動性など）を発現させることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 加硫ゴム相と樹脂相とが直接接合した複分散体であって、加硫ゴム相がマトリックス相を構成し、樹脂相が分散相を構成している複分散体。

【請求項2】 加硫ゴム相と樹脂相とで海島構造を形成している請求項1記載の複分散体。

【請求項3】 表面に、分散相粒子が部分的に露出している請求項1記載の複分散体。

【請求項4】 樹脂相が、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂のうち少なくとも一方の成分で構成されている請求項1記載の複分散体。

【請求項5】 熱可塑性樹脂が、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリ(チオ)エーテル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ハロゲン含有樹脂、スチレン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂及び熱可塑性エラストマーから選択された少なくとも一種であり、熱硬化性樹脂が、フェノール樹脂、アミノ系樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、熱硬化性ポリイミド系樹脂、熱硬化性ポリウレタン系樹脂、熱硬化性アクリル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、ジアリルフタレート系樹脂から選択された少なくとも一種である請求項4記載の複分散体。

【請求項6】 樹脂相が、脂肪族ポリアミド系樹脂、芳香族ポリエステル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスルフィド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリスチレン系エラストマーおよびポリオレフィン系エラストマーから選択された少なくとも一種の樹脂で構成されている請求項1記載の複分散体。

【請求項7】 ゴム相が、ジエン系ゴム、オレフィン系ゴム、アクリル系ゴム、フッ素ゴム、シリコーン系ゴム、ウレタン系ゴムから選択された少なくとも一種のゴムで構成されている請求項1記載の複分散体。

【請求項8】 加硫ゴム相と樹脂相との割合が、加硫ゴム相/樹脂相=90/10~10/90(重量比)である請求項1記載の複分散体。

【請求項9】 加硫ゴム相及び樹脂相のうち少なくとも一方が、ラジカル発生剤及び硫黄のうち少なくとも1種の加硫剤を含む組成物で形成されている請求項1記載の複分散体。

【請求項10】 樹脂相が、下記式(1)

$$S = (C_{HOMO,n})^2 / |E_c - E_{HOMO,n}| + (C_{LUMO,n})^2 / |E_c - E_{LUMO,n}| \quad (1)$$

(式中、 E_c 、 $C_{HOMO,n}$ 、 $E_{HOMO,n}$ 、 $C_{LUMO,n}$ 、 $E_{LUMO,n}$ は、いずれも半経験的分子軌道法MOPACPM3により算出された値であって、 E_c はラジカル発生剤

のラジカル軌道エネルギー(eV)を示し、 $C_{HOMO,n}$ は樹脂の基本単位を構成する第n番目の水素原子及び/又は硫黄原子の最高被占分子軌道(HOMO)の分子軌道係数を示し、 $E_{HOMO,n}$ は前記HOMOの軌道エネルギー(eV)を示し、 $C_{LUMO,n}$ は前記n番目の水素原子及び/又は硫黄原子の最低空分子軌道(LUMO)の分子軌道係数を示し、 $E_{LUMO,n}$ は前記LUMOの軌道エネルギー(eV)を示す)で表される軌道相互作用エネルギー係数Sが0.006以上である水素原子及び/又は硫黄原子を1分子中に少なくとも平均2つ有する樹脂で構成されている請求項9記載の複分散体。

【請求項11】 樹脂相が、不飽和結合を有する熱可塑性樹脂および架橋性官能基を有する熱硬化性樹脂から選択された少なくとも1種の架橋性樹脂で構成されている請求項1記載の複合体。

【請求項12】 不飽和結合を有する熱可塑性樹脂が、下記(1)~(3)のいずれかである請求項11記載の複合体。

(1) 反応性基(A)及び不飽和結合を有する重合性化合物と、前記反応性基(A)に対して反応性の反応性基(B)を有する熱可塑性樹脂との反応により生成した樹脂

(2) 共重合又は共縮合により不飽和結合を導入した熱可塑性樹脂

(3) 不飽和結合を有する樹脂と樹脂とで構成されたポリマーブレンド

【請求項13】 不飽和結合の濃度が、樹脂1kgに対して0.01~6.6モルである請求項11又は12記載の複合体。

【請求項14】 ラジカル発生剤が、有機過酸化物、アゾ化合物、硫黄含有有機化合物から選択された少なくとも一種である請求項9記載の複分散体。

【請求項15】 ラジカル発生剤が有機過酸化物である請求項9記載の複分散体。

【請求項16】 加硫ゴム相が、未加硫ゴム100重量部に対して加硫剤1~10重量部を含む組成物で形成されている請求項9記載の複分散体。

【請求項17】 加硫ゴム相及び樹脂相のうち少なくとも一方が、加硫活性剤を含む組成物で形成されている請求項1記載の複分散体。

【請求項18】 加硫活性剤が、1分子中に少なくとも2つの重合性不飽和結合を有する有機化合物である請求項17記載の複分散体。

【請求項19】 加硫ゴム相及び/又は樹脂相100重量部に対して加硫活性剤0.1~5重量部を含む組成物で形成されている請求項17記載の複分散体。

【請求項20】 ゴムと樹脂とを混練し、成形することにより、加硫ゴム相と樹脂相とで構成された複分散体を製造する方法であって、前記ゴムとして、未加硫ゴムを用いる複分散体の製造方法。

【請求項 21】 ゴム及び樹脂のうち少なくとも一方の成分が加硫剤を含む請求項 20 記載の製造方法。

【請求項 22】 樹脂が粉粒体である請求項 20 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂及びゴムで構成され、かつ機械部品、自動車部品などとして有用な複分散体（又は複分散部材）及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】高分子材料に対する要求品質が高くなるに伴い、複数の特性（例えば、引張り強さ、引張り弾性、硬さ、耐磨耗性、耐熱性、耐寒性、耐油性、耐薬品性、耐候性、成形加工性など）を有する材料が期待されている。例えば、ゴムの特性と、そのゴムの特性と異なる特性（例えば、樹脂の特性である低い摩擦係数など）とを有する材料が要求されている。そこで、樹脂成形部材とゴム成形部材とが接合し一体化することにより、樹脂とゴムとの特性を有する複合体が提案されている。

【0003】複合体を得る方法としては、例えば、接着剤を用いて、樹脂成形部とゴム成形部とを接着する方法が知られている。

【0004】また、樹脂成形部材とゴム成形部材とを直接接合する方法が提案されている。例えば、特開昭 50-25682 号公報には、熱可塑性プラスチックとこの熱可塑性プラスチックと相溶性の加硫ゴムとを接触面で摩擦接触させ、プラスチック表面を溶融し、接触させた状態で熱可塑性樹脂成分とゴム成分とを凝固させ複合体を得ることが提案されている。しかし、この方法では、高い生産性で複雑な形状の複合体を得ることが困難である。

【0005】特開平 9-124803 号公報には、アクリロニトリル含有熱可塑性樹脂（AS、ABS 樹脂など）と、アクリロニトリル含有ゴムとを、熱可塑性樹脂とゴムとの相溶性を利用して加熱密着させて複合部材を得ることが提案されている。しかし、この方法では、アクリロニトリルを含有する樹脂及びゴムに制限され、実用性がかなり狭くなる。

【0006】特開平 8-156288 号公報には、エポキシ基を含有する樹脂組成物と加硫されたカルボキシル基又は酸無水物基を有する弾性ゴムとを接触させて加硫し、エポキシ基とカルボキシル基との化学反応を利用することにより、樹脂とゴムとの接触面で接合する複合部材を得る方法が提案されている。しかし、この方法では、エポキシ基とカルボキシル基との化学反応を利用しているため、樹脂とゴムの種類が大きく制限され、幅広い範囲で複合体を得ることが困難である。

【0007】特開平 2-150439 号公報、特開平 3-133631 号公報、特開平 3-138114 号公報

には、ポリアミド系樹脂とゴム成分とを加硫系の存在下で加硫することにより複合体を製造する方法において、ゴム成分として、カルボキシル基又は酸無水物含有ゴムと過酸化物と加硫活性剤（エチレングリコールジメタクリレート、トリアリルイソシアヌレートなど）とアルコキシシラン化合物とを含むゴム成分を用いることが提案されている。これら文献では、脂肪族ポリアミド系樹脂として主に末端カルボキシル基よりも末端アミノ基の多いポリアミド形樹脂が使用されている。すなわち、アミノ基とカルボキシル基又は酸無水物基との反応を利用している。そのため、樹脂及びゴムの種類が大きく制約され、幅広い範囲で樹脂とゴムとの複合体を得ることが困難である。

【0008】特開平 7-11013 号公報には、ポリアミド成形体と、ゴムと、過酸化物加硫剤とシラン化合物とを含むゴムバウンドとを接触させて加硫することにより、ポリアミド成形体と加硫ゴムとの複合部材を得る方法が提案されている。

【0009】しかし、これらの方法で得られる複合体は、樹脂部材とゴム部材との接触面で接合されている。そのため、前記複合体表面は、樹脂及びゴムのうちいずれか一方の特性しか示さず、樹脂とゴムとの双方の特性を示すことができない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、樹脂とゴムとの幅広い組み合わせにおいて、樹脂相と加硫ゴム相とが強固に接合した複分散体及びその製造法を提供することにある。

【0011】本発明の他の目的は、樹脂とゴムとの双方の特性を有効に発現できる複分散体及びその製造方法を提供することにある。

【0012】本発明のさらに他の目的は、ゴムの特性を有しつつ、表面に樹脂の特性を有効に発現できる複分散体及びその製造方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、ゴムと樹脂とを混練し、成形することにより、加硫又は架橋した加硫ゴム相と樹脂相とが強固に接合し、樹脂とゴムとの双方の特性が有効に発現することを見だし、本発明を完成した。

【0014】すなわち、本発明の複分散体は、加硫ゴム相が連続相、樹脂相が分散相を構成し、加硫ゴム相と樹脂相とが直接接合している。なお、「直接接合」とは、「接着剤を使用することなく加硫ゴム相と樹脂相とが接着しており、シート状の両相を機械的に剥離させたとき、ゴム相の凝集破壊を伴って剥離が進行する状態」と定義することができる。

【0015】前記複分散体は、加硫ゴム相と樹脂相とで海島構造を形成していてもよい。さらに、表面に分散相粒子が、部分的に露出していてもよい。

【0016】また、樹脂相は、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂のうち少なくとも一方の成分で構成してもよい。前記樹脂相は、種々の樹脂、例えば、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリ（チオ）エーテル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ハロゲン含有樹脂、スチレン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、熱可塑性エラストマー、フェノール樹脂、アミノ系樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、熱硬化性ポリイミド系樹脂、熱硬化性ポリウレタン系樹脂、熱硬化性アクリル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、ジアリルフタレート系樹脂などで構成することができる。ゴム相は、幅広い範囲で用いることができ、例えば、ジエン系ゴム、オレフィン系ゴム、アクリル系ゴム、フッ素系ゴム、シリコン系ゴム、ウレタン系ゴムなどで構成することができる。前記複合分散体において、加硫剤を含む組成物で形成してよく、加硫剤はラジカル発生剤、硫黄などであってもよい。

【0017】前記樹脂相は、ラジカル発生剤に対して高い活性を示し、下記式（1）で表される分子軌道法による特定の軌道相互作用エネルギー係数 S が 0.006 以上である水素原子及び／又は硫黄原子を一分子中に少なくとも平均 2 つ有する樹脂で構成してもよい。

$$【0018】 S = (C_{HOMO,n})^2 / |E_c - E_{HOMO,n}| + (C_{LUMO,n})^2 / |E_c - E_{LUMO,n}| \quad (1)$$

（式中、 E_c 、 $C_{HOMO,n}$ 、 $E_{HOMO,n}$ 、 $C_{LUMO,n}$ 、 $E_{LUMO,n}$ は、いずれも半経験的分子軌道法 MOPAC PM3 により算出された値であって、 E_c はラジカル発生剤のラジカルの軌道エネルギー（eV）を示し、 $C_{HOMO,n}$ は樹脂の基本単位を構成する第 n 番目の水素原子及び／又は硫黄原子の最高被占分子軌道（HOMO）の分子軌道係数を示し、 $E_{HOMO,n}$ は前記 HOMO の軌道エネルギー（eV）を示し、 $C_{LUMO,n}$ は前記 n 番目の水素原子及び／又は硫黄原子の最低空分子軌道（LUMO）の分子軌道係数を示し、 $E_{LUMO,n}$ は前記 LUMO の軌道エネルギー（eV）を示す）また、前記樹脂相は、不飽和結合を有する熱可塑性樹脂および架橋性官能基を有する熱硬化性樹脂から選択された少なくとも 1 種の架橋性樹脂で構成されていてもよい。前記不飽和結合を有する熱可塑性樹脂は、下記（1）～（3）のいずれかの態様であってもよく、不飽和結合の濃度が、樹脂 1 kg に対して 0.01～6.6 モル程度であってもよい。

【0019】（1）反応性基（A）及び不飽和結合を有する重合性化合物と、前記反応性基（A）に対して反応性の反応性基（B）を有する熱可塑性樹脂との反応により生成した樹脂

（2）共重合又は共縮合により不飽和結合を導入した熱可塑性樹脂

（3）不飽和結合を有する樹脂と樹脂とで構成されたポ

リマーブレンド

加硫剤には、有機過酸化物、アゾ化合物、硫黄含有有機化合物などのラジカル発生剤、硫黄などが含まれる。前記未加硫ゴム及び樹脂のうち少なくとも一方の成分は、加硫活性剤、例えば、一分子中に少なくとも 2 つの重合性不飽和結合を有する有機化合物を含有してもよい。

【0020】本発明の方法では、ゴム（未加硫ゴム）と樹脂とを混練し、成形することにより、加硫ゴム相と樹脂相とで構成された複合分散体を製造する。この方法において、前記ゴム及び樹脂のうち少なくとも一方の成分が、加硫剤を含んでいてもよい。なお、前記樹脂は粉粒体の形態で使用してもよい。

【0021】なお、本発明において、樹脂は、ゴム成分を含むグラフト共重合体（例えば、HIPS、ABS 樹脂など）を含むものとする。

【0022】

【発明の実施の形態】〔樹脂〕樹脂としては、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂などが使用できる。

【0023】熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリ（チオ）エーテル系樹脂（ポリアセタール系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスルフィド系樹脂、ポリエーテルケトン系樹脂など）、ポリカーボネート系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリウレタン系樹脂などの縮合系熱可塑性樹脂；ポリオレフィン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ハロゲン含有樹脂、ビニル系樹脂（例えば、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなど）などのビニル重合系熱可塑性樹脂；熱可塑性エラストマーなどが例示できる。

【0024】熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、アミノ系樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、熱硬化性ポリイミド系樹脂、熱硬化性ポリウレタン系樹脂などの重縮合又は付加縮合系樹脂；熱硬化性アクリル樹脂、ビニルエステル系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、ジアリルフタレート樹脂などの付加重合系樹脂が例示できる。

【0025】これらの樹脂（熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂）は、単独でまたは二種以上組み合わせ使用することができる。

【0026】なお、前記樹脂は、加硫剤（特に、ラジカル発生剤）に対して高い活性を示す樹脂であるのが好ましい。このような樹脂としては、（i）活性原子を有する樹脂、（ii）架橋性基を有する樹脂、（iii）活性原子及び架橋性基を有する樹脂などが例示できる（以下、これらの樹脂を単に樹脂又は活性樹脂と総称することがある）。前記活性原子及び／又は前記架橋性基を有する樹脂（活性樹脂）を用いると、ゴム成分として幅広い範囲のゴムを選択しても、ゴム相と樹脂相とを確実に接合できる。

【0027】（活性原子を有する樹脂）本発明において、活性原子とは、ラジカル発生剤に対して高い活性を示す原子（例えば、活性水素原子、活性硫黄原子）を示す。具体的には、樹脂は、ラジカル発生剤の種類に応じて選択でき、例えば、下記式（1）で表される軌道相互作用エネルギー係数 S が一定値（例えば、0.006、好ましくは0.008）以上の活性原子を有していてもよい。好ましい活性原子の軌道相互作用エネルギー係数 S は、0.006～0.06、好ましくは0.007～0.05（特に0.01～0.045）程度である。この活性原子の数は、活性原子を有する官能基の結合部位（末端、分岐鎖や主鎖など）に依存し、例えば、樹脂の一分子中、平均2個以上（2～10000個程度）、好ましくは平均2.5個以上（2.5～5000個程度）、さらに好ましくは平均3個以上（3～1000個程度）である。樹脂一分子中の活性原子の数は、通常、2～100（好ましくは2.5～50、さらに好ましくは3～25、特に3～20）程度である。

$$S = (C_{HOMO,n})^2 / |E_c - E_{HOMO,n}| + (C_{LUMO,n})^2 / |E_c - E_{LUMO,n}| \quad (1)$$

（式中、 E_c 、 $C_{HOMO,n}$ 、 $E_{HOMO,n}$ 、 $C_{LUMO,n}$ 、 $E_{LUMO,n}$ は、いずれも半経験的分子軌道法MOPACPM3により算出された値であって、 E_c はラジカル発生剤のラジカル軌道エネルギー（eV）を示し、 $C_{HOMO,n}$ は樹脂の基本単位を構成する第 n 番目の水素原子及び／又は硫黄原子の最高被占分子軌道（HOMO）の分子軌道係数を示し、 $E_{HOMO,n}$ は前記HOMOの軌道エネルギー（eV）を示し、 $C_{LUMO,n}$ は前記 n 番目の水素原子及び／又は硫黄原子の最低空分子軌道（LUMO）の分子軌道係数を示し、 $E_{LUMO,n}$ は前記LUMOの軌道エネルギー（eV）を示す）

式（1）のMOPACPM3とは、分子軌道法（MO）の一つである。分子軌道法は分子の電子状態を論ずる近似法のひとつであり、Huckel法などの経験的方法、Huckel法の近似を高めた半経験的方法、厳密に計算のみで分子軌道関数を求める非経験的方法の3つに大別できる。近年、コンピュータの発達に伴ない、半経験的方法および非経験的方法が主な方法になっている。分子軌道法は、分子構造とその化学反応性を関係づける最も有力な方法のひとつである。例えば、日本科学技術文献情報データベース（JOLIS）における分子軌道法に関する登録件数は、キーワードを「分子軌道法」として検索した場合、約53000件（期間：1980年～2000年5月）である。MOPACPM3は、前記半経験的方法の一つであるNDDO（Neglect of Diatomic Differential Overlap）法の核をなす方法である。

【0029】MOPACPM3は、主として有機化合物の反応について考察する目的で用いられており、多くの文献や書籍「分子軌道法MOPACガイドブック」（平野恒夫、田辺和俊偏、海文堂、1991年）、「三

訂・量子化学入門」（米沢貞次郎他著、化学同人、1983年）、「計算化学ガイドブック」（大澤映二他訳、Tim Clark著、丸善、1985年）などで解説されている。

【0030】式（1）での基本単位とは、高分子の末端と、1～3個程度の繰返し単位とで形成したモデル的な分子構造を意味する。すなわち、MOPACPM3で高分子化合物について計算する場合、分子を構成する原子の数が多すぎるため、分子そのものを対象として計算するのが困難である。そのため、高分子の末端と、2～3個程度の繰返し単位とで形成した分子構造モデル（基本単位）を対象にして計算を行ってもよい。例えば、ポリブチレンテレフタレート（PBT）の分子構造（繰返し単位）は、一般に、化学式 $-(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-O)-$ で表されるが、前記式（1）では、基本単位を、便宜的に $HO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-OH$ として計算してもよい。

【0031】式（1）の軌道相互作用エネルギー係数 S は、反応性指数と称される場合もあり、種々の書籍等に定義され、解説されており、化学反応性を論じる場合に、極めて一般的に用いられるパラメータである。例えば、「入門フロンティア軌道論」（72頁、山辺信一、稲垣都士著、講談社サイエンティフィック、1989年）には、軌道相互作用エネルギー係数 S は、「2つの軌道が相互作用するとき、（a）エネルギー差が小さければ小さいほど、（b）重なりが大きければ大きいほど、相互作用が強くなる」という考え方を表した式であることが記載されている。式（1）は、ノーベル賞を受賞した故福井博士が1954年に発表したsuperdelocalizability（ S_r ）の考え方に基づいており（「分子軌道法を使うために」、71頁、井本稔、化学同人、1986年参照）、 S_r の考え方から式（1）と同様な式が、様々な書籍や文献において導出されている。

【0032】ここで重要なことは、分子軌道法が分子構造とその化学反応性を論じるにあたって既に広く認知された方法であるということである。従って、式（1）で定義される軌道相互作用エネルギー係数 S [1/eV]は、単なる概念的な数値ではなく、材料を特定するためのパラメータや物性値（分子量、官能基など）と同様の意味合いを有する数値である。

【0033】なお、ラジカル発生剤のラジカル軌道エネルギー E_c （eV）は、ラジカル分子構造に基づいて、MOPACPM3により計算するのが好ましいが、ラジカル発生剤の種類に基づいて、便宜上、所定の値を用いてもよい。例えば、ラジカル発生剤が有機過酸化物では $E_c = -8$ eV、アゾ化合物では $E_c = -5$ eV、硫黄を除く硫黄含有有機化合物では $E_c = -6$ eVとして計算してもよい。

【0034】軌道相互作用エネルギー係数 S が一定値（例えば、0.006）以上である水素原子（活性水素原子）としては、ラジカル発生剤が有機過酸化物の場合、アミノ（ $-\text{NH}_2$ ）基（例えば、末端アミノ基）、イミノ（ $-\text{NH}-$ ）基（例えば、主鎖又は末端イミノ基、アミド結合の $-\text{NH}-$ 基など）、メチル（ $-\text{CH}_3$ ）基、メチレン（ $-\text{CH}_2-$ ）基（主鎖又は末端メチレン基）、メチリジン（ $-\text{CH}=\text{}$ ）基（主鎖又は末端のメチリジン基）などの水素原子が挙げられる。

【0035】また、軌道相互作用エネルギー係数 S が一定値（例えば、0.006）以上である硫黄原子（活性硫黄原子）としては、ラジカル発生剤が有機過酸化物の場合、チオ基（ $-\text{S}-$ ）、メルカプト（ $-\text{SH}$ ）基、アルキルチオ基（メチルチオ基、エチルチオ基などの C_{1-4} アルキルチオ基など）、スルフィニル基（ $-\text{SO}-$ ）などの硫黄原子が挙げられる。

【0036】前記メチル基としては、例えば、アルキレン鎖、シクロアルキレン鎖又は芳香族環に結合するメチル基、酸素原子に結合するメチル基（メトキシ基のメチル基）などが例示できる。メチレン基としては、例えば、主鎖又は側鎖を形成する直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基のメチレン基、（ポリ）オキシメチレン単位、（ポリ）オキシエチレン単位などの（ポリ）オキシアルキレン単位のメチレン基、アミノ基やイミノ基などの窒素原子に隣接するメチレン基などが例示できる。メチリジン基としては、例えば、アミノ基又はイミノ基に隣接する α -位のメチリジン基、例えば、アミノシクロアルキル基のアミノ基に対する α -位のメチリジン基などが例示できる。

【0037】活性原子を有する樹脂は、一分子中に複数（例えば、平均で2個以上）の活性原子を有していればよい。すなわち、樹脂は、一般に、単一分子ではなく、構造や鎖長などがいくらか異なる多数の分子の混合物である。そのため、全ての分子が複数の活性原子を有している必要はなく、予想される主たる複数の基本単位について計算したとき、一分子あたり平均の活性原子の数が2以上であればよい。例えば、繰返単位 $-(\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O}))_n-$ を有するポリマー（ポリアミド66）に含まれる活性水素原子の数は、モデル基本単位 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ に基づいて計算でき、ラジカル発生剤が有機過酸化物のとき、末端 NH_2 基の2つの水素原子が活性水素原子（すなわち、 $S \geq 0.006$ ）である。この場合、ポリアミド66について一分子中の活性水素原子の平均数 N は、集合体としてのポリマー（ポリアミド66）の末端 NH_2 基と末端 COOH 基との比率により下記式（2）に基づいて算出できる。

【0038】 $N = 2 \times A$

（式中、 A は一分子中の平均の末端 NH_2 基の数を示

す）

例えば、末端 NH_2 基／末端 COOH 基 $=1/1$ （モル比）の場合、一分子中の末端 NH_2 基の数 $A=1$ 個、一分子中の活性水素原子の数 $N=2$ 個である。また、末端 NH_2 基／末端 COOH 基 $=1/2$ （モル比）の場合、一分子中の末端 NH_2 基の数 $A=2/3$ 個、一分子中の活性水素原子の数 $N=4/3$ 個である。

【0039】なお、樹脂が異なる活性原子数を有する複数の樹脂で構成された混合樹脂である場合、混合樹脂の活性原子数は、各樹脂が有する活性原子数の平均値で表すこともできる。つまり、混合樹脂を構成する各樹脂の基本単位から活性原子数を個別に算出し、各樹脂の重量割合をもとにして活性原子数の平均を算出することにより、混合樹脂の見かけ上の活性原子数を算出できる。例えば、混合樹脂が、前記 $N=2$ 個のポリアミド66（A）と、前記 $N=4/3$ 個のポリアミド66（B）とで構成され、 $(A)/(B)=1/1$ （モル比）である場合、混合樹脂一分子中の活性原子数は、 $N=5/3$ 個とみなすことができる。また、混合樹脂が、前記 $N=2$ 個のポリアミド66（A）と、全末端がカルボキシル基（つまり $N=0$ 個）であるポリアミド66（C）とで構成され、 $(A)/(C)=3/1$ （モル比）である場合、混合樹脂一分子中の活性原子数は、 $N=3/2$ 個とみなすことができる。

【0040】このような活性原子を有する熱可塑性樹脂としては、前記例示の樹脂のうち、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスルフィド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、熱可塑性エラストマー、アミノ系樹脂などが例示できる。

【0041】また、前記複数の活性原子を備えていない樹脂であっても、活性原子（アミノ基、オキシアルキレン基など）を導入した変性樹脂として使用してもよい。このような熱可塑性樹脂としては、例えば、ビニル重合系樹脂〔（メタ）アクリル系樹脂（ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチルースチレン共重合体（MS樹脂）、ポリアクリロニトリルなど）、スチレン系樹脂（ポリスチレン；AS樹脂、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体などのスチレン共重合体；HIPS、ABS樹脂などのスチレン系グラフト共重合体など）、ハロゲン含有単量体の単独又は共重合体（ポリ塩化ビニル、塩化ビニリデン共重合体など）、ビニル系樹脂（ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなど）など〕、縮合系樹脂〔ポリカーボネート（ビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂など）、ポリイミド系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、ポリアリレート系樹脂など〕が例示できる。

【0042】前記ビニル重合系樹脂では、例えば、ビニル単量体と（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸などの

カルボキシル基又は酸無水物基含有単量体との共重合により、ビニル重合系樹脂にカルボキシル基又は酸無水物基を導入し、必要によりチオニクロライドと反応させて酸クロライド基を生成させ、アンモニア、モノ置換アミン類（モノアルキルアミン、モノアリールアミンなど）や前記例示のジアミン類と反応させてアミノ基を導入することにより変性樹脂を生成させてもよい。さらに、（ポリ）オキシアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートや（ポリ）オキシアルキレングリコールモノアルキルエーテル（メタ）アクリレートを前記ビニル単量体と共重合したり、ビニル重合系樹脂にグラフト重合することにより、活性水素原子を導入して変性してもよい。

【0043】さらに、ビニル重合系樹脂だけでなく縮合系樹脂でも、カルボキシル基又は酸無水物基含有単量体を樹脂にグラフト重合させて、樹脂にカルボキシル基又は酸無水物基を導入し、前記と同様にして、必要によりチオニクロライドと反応させて酸クロライド基を生成させ、アンモニア、モノ置換アミン類や前記例示のジアミン類と反応させてアミノ基を導入して変性してもよい。

【0044】また、樹脂は、前記活性原子を所定の濃度で含有する樹脂（又は変性樹脂）と他の樹脂との樹脂組成物で構成してもよい。他の熱可塑性樹脂には、前記変性樹脂に対応する未変性熱可塑性樹脂、例えば、スチレン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、ハロゲン含有単量体の単独又は共重合体（フッ素樹脂など）、ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、ポリアクリレート系樹脂、液晶性ポリエステル樹脂などが含まれる。

【0045】また、熱硬化性樹脂（例えば、尿素樹脂、アニリン樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂などのアミノ系樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などの縮合系樹脂）では、活性原子を有する硬化剤を用いて架橋又は硬化させることにより活性原子を導入してもよい。硬化剤としては、樹脂の種類に応じて選択でき、例えば、アミン系硬化剤（例えば、トリエチレントトラミンなどの脂肪族ポリアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタンなどの芳香族ポリアミンなど）、アミド系硬化剤（例えば、ポリアミドアミンなど）などが挙げられる。

【0046】活性原子濃度の小さいラジカル重合などの付加重合系樹脂（例えば、不飽和ポリエステル、ビニルエステル系樹脂、ジアリルフタレート樹脂など）では、活性原子を有する単量体と共重合することにより活性原子を導入してもよい。活性原子を有する単量体としては、例えば、オキシC₂₋₄アルキレン単位を有する単量体（（ポリ）オキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどの（ポリ）オキシアルキレングリコール

モノ（メタ）アクリレート、（ポリ）オキシエチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレートなどの（ポリ）オキシアルキレングリコールモノアルキルエーテル（メタ）アクリレート、多官能性単量体、例えば、（ポリ）オキシエチレングリコールジ（メタ）アクリレートなどの（ポリ）オキシアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加体のジ（メタ）アクリレートなど）、アミド結合を有する単量体（アクリルアミド、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、1, 1-ビスアクリルアミド-エタンなどのアクリルアミド類など）が挙げられる。

【0047】また、熱硬化性アクリル樹脂では、アミノ系樹脂（例えば、メラミン樹脂、グアナミン樹脂など）を架橋剤として用いて架橋させ、活性原子を導入してもよく、熱硬化性アクリル樹脂の構成モノマーと、活性原子を有する多官能重合性単量体と共重合させることにより、活性原子を導入してもよい。

【0048】活性原子を有する樹脂の割合は、樹脂成分全体に対して、30～100重量%、好ましくは50～100重量%、さらに好ましくは80～100重量%程度である。

【0049】（架橋性基を有する樹脂）架橋性基を有する樹脂（以下、架橋性樹脂と称する場合がある）は、不飽和結合（重合性又は架橋性不飽和結合）を有する熱可塑性樹脂と、架橋性官能基を有する熱硬化性樹脂とに大別できる。架橋性樹脂は前記不飽和結合及び架橋性官能基を有していてもよい。このような架橋性樹脂を用いると、ゴム成分の加硫において、架橋反応がゴム成分と樹脂成分との界面においても進行するため、ゴム成分として幅広い範囲のゴム成分を選択しても、ゴム相（又は加硫ゴム相）と樹脂相を強固に接合できる。

【0050】不飽和結合を有する熱可塑性樹脂において、不飽和結合としては、加硫剤（ラジカル発生剤など）により活性化可能であれば特に限定されず、熱や光の付与により架橋性又は重合性を示す種々の結合（特に重合性不飽和結合）が例示できる。このような不飽和結合又は不飽和結合を有するユニットは、連結基（エステル結合（-OC(=O)-、-C(=O)O-）、アミド結合（-NHCO-、-CONH-）、イミノ結合（-NH-）、ウレタン結合（-NHC(=O)O-）、尿素結合、ビウレット結合など）を介して、熱可塑性樹脂に結合していてもよい。さらに、前記不飽和結合又はそのユニットは、樹脂の末端（主鎖末端）及び／又は側鎖に位置していてもよく、樹脂の主鎖に位置していてもよく、さらにはこれらの両者に位置していてもよい。

【0051】不飽和結合を有する基としては、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、アリル基、2-メチル-2-プロペニル基、2-ブテニル基などのC₂₋₆アルケニル基；4-ビ

ニルフェニル基、4-イソプロベニルフェニル基などのC₂₋₆アルケニル-C₆₋₂₀アリール基；スチリル基などのC₆₋₂₀アリール-C₂₋₆アルケニル基；エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、プロパルギル基、2-ブチニル基、1-メチル-2-プロピニル基などのC₂₋₆アルキニル基；ビニレン基、メチルビニレン基、エチルビニレン基、1,2-ジメチルビニレンなどのモノ又はジC₁₋₆アルキルビニレン基、クロロビニレン基などのハロビニレン基などの置換基を有していてもよいビニレン基；ビニリデン基；エチニレン基などが例示できる。

【0052】不飽和結合を有する熱可塑性樹脂の具体的な態様としては、例えば、下記(1)～(4)のような態様が例示できる。

【0053】(1) 反応性基(A)及び不飽和結合を有する重合性化合物と、前記反応性基(A)に対して反応性の反応性基(B)を有する熱可塑性樹脂との反応により生成した樹脂

(2) 共重合又は共縮合により不飽和結合を導入した熱可塑性樹脂

(3) 不飽和結合を有する樹脂と樹脂とで構成されたポリマーブレンド

(4) 種々の有機反応(例えば、アセチレンを利用したレッペ反応によるビニル基の導入、ビニルリチウムなどの有機金属試薬を利用した不飽和結合の導入、カップリング反応による不飽和結合の導入など)により不飽和結合を導入した熱可塑性樹脂

これらの樹脂のうち、好ましい樹脂は樹脂(1)、(2)、又は(3)である。

【0054】前記樹脂(1)において、少なくとも1つの反応性基(A)と少なくとも1つの不飽和結合とを有する重合性化合物と、前記重合性化合物の反応性基(A)に対して反応性の反応性基(B)を有する樹脂とを反応させることにより、樹脂に不飽和結合を導入できる。

【0055】重合性化合物の代表的な反応性基(A)としては、(A1)ヒドロキシル基、(A2)カルボキシル基又はその酸無水物基、(A3)アミノ基、(A4)エポキシ基、(A5)イソシアネート基などが例示でき、重合性化合物の反応性基(A)と樹脂の反応性基(B)との組み合わせとしては、次のような組み合わせが例示できる。なお、括弧内は反応性基(A)と反応性基(B)との結合形式を示す。

【0056】(A1)ヒドロキシル基：

(B)カルボキシル基又はその酸無水物基(エステル結合)、イソシアネート基(エステル結合)

(A2)カルボキシル基又はその無水物基：

(B)ヒドロキシル基(エステル結合)、アミノ基(アミド結合)、エポキシ基(エステル結合)、イソシアネート基(アミド結合)

(A3)アミノ基：

(B)カルボキシル基又はその酸無水物基(アミド結合)、エポキシ基(イミノ結合)、イソシアネート基(アミド結合)

(A4)エポキシ基：

(B)カルボキシル基又はその酸無水物基(エステル結合)、アミノ基(イミノ結合)

(A5)イソシアネート基：

(B)ヒドロキシル基(エステル結合)、カルボキシル基又はその酸無水物基(アミド結合)、アミノ基(アミド結合)

重合性化合物としては、ヒドロキシル基含有化合物[例えば、アリルアルコール、2-ブテン-1-オール、3-ブテン-2-オールなどのC₃₋₆アルケノール、プロパルギルアルコールなどのC₃₋₆アルキノール、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ブタンジオールモノ(メタ)アクリレートなどのC₂₋₆アルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどのポリオキシC₂₋₆アルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシ- α -メチルスチレンなどのC₂₋₆アルケニルフェノール、ジヒドロキシスチレン、ビニルナフトールなど]、カルボキシル基又は酸無水物基含有化合物[例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、3-ブテン酸などのC₃₋₆アルケンカルボン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸などのC₄₋₈アルケンジカルボン酸又はその無水物、ビニル安息香酸などの不飽和芳香族カルボン酸、ケイ皮酸など]、アミノ基含有化合物(例えば、アリルアミンなどのC₃₋₆アルケニルアミン、4-アミノスチレン、ジアミノスチレンなど)、エポキシ基含有化合物(例えば、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレートなど)、イソシアネート基化合物(例えば、ビニルイソシアネートなど)などが例示できる。

【0057】なお、前記樹脂(1)において、反応性基(B)を導入することにより樹脂を改質してもよい。樹脂に反応性基(B)を導入する方法としては、(i)樹脂の製造において、反応性基(B)を有する単量体(例えば、前記例示の重合性化合物など)と、樹脂材料(又は樹脂の原料である単量体やオリゴマー)とを共重合させる方法、(ii)酸化反応によるカルボキシル基の導入、ハロゲン化法、重合性単量体のグラフト法などの種々の有機反応が利用できる。なお、ビニル重合系樹脂では、通常、前記反応性基(B)を有する単量体を共重合成分として用いることにより前記反応性基(B)を導入する場合が多く、ビニル重合系樹脂を含めていずれの樹脂でも、前記反応性基を有する重合性化合物のグラフト反応により、前記反応性基(B)を容易に導入できる。

【0058】前記樹脂(2)において、不飽和結合の導

入方法としては、例えば、縮合系樹脂（例えば、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂など）の調製において、反応成分の一部（モノマー）として、多官能性の不飽和結合を有する化合物（例えば、脂肪族不飽和ジカルボン酸（マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸などの C_{4-10} 脂肪族不飽和ジカルボン酸など）などの不飽和多価カルボン酸；脂肪族不飽和ジオール（2-ブテン-1, 4-ジオールなどの C_{4-10} 脂肪族不飽和ジオールなど）などの不飽和多価アルコールなど）を共縮合（又は共重合）させる方法などが例示できる。また、付加重合系樹脂（例えば、オレフィン系樹脂など）においては、反応成分の一部（モノマー）として、共役不飽和結合を有する単量体（例えば、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、クロロプレンなどの置換基を有していてもよい共役 C_{4-10} アルカジエンなど）を共重合させる方法などが例示できる。

【0059】前記樹脂（3）では、熱可塑性樹脂（A）と、不飽和結合を有する樹脂（B）とを混合してポリマーブレンド（又は樹脂組成物）を構成することにより熱可塑性樹脂に不飽和結合を導入できる。

【0060】前記熱可塑性樹脂（A）としては、特に限定されず、種々の熱可塑性樹脂（例えば、後述する熱可塑性樹脂（ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂など））が例示できる。また、熱可塑性樹脂（A）は、不飽和結合を有さない樹脂であってもよく、不飽和結合を有する樹脂であってもよい。

【0061】不飽和結合を有する樹脂（B）としては、前記態様（1）、（2）又は（4）などの不飽和結合が導入された熱可塑性樹脂、不飽和結合含有ゴム（例えば、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリペンタナマー、ポリヘプテナマー、ポリオクテナマー、ポリ（3-メチルオクテナマー）、ポリヘプテナマー、ポリデセナマー、ポリ（3-メチルデセナマー）、ポリドデセナマーなどのポリ C_{4-15} アルケニレン、ブタジエン-イソプレン共重合体などの C_{4-15} アルカジエンの共重合体、ブタジエン変性ポリエチレンなどのゴム変性ポリオレフィンなど）などが例示できる。なお、前記ポリ C_{4-15} アルケニレンは、シクロオレフィン類（例えば、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロデセン、シクロドデセンなどの置換基を有していてもよい C_{5-20} シクロオレフィンなど）のメタセシス重合、ポリアルケニレン（例えば、ポリブタジエンなど）の部分水素添加などにより得てもよい。

【0062】前記樹脂（4）において、前記樹脂（B）の割合は、ポリマーブレンドに所定の濃度で不飽和結合を導入できる範囲、例えば、樹脂（A）／樹脂（B）（重量比）＝5／95～95／5、好ましくは30／70～95／5、さらに好ましくは50／50～95／5

程度である。また、樹脂（B）として不飽和結合含有ゴム（例えば、ポリオクテナマーなど）を用いる場合、樹脂（B）の割合は、樹脂（A）の性質を損なわない範囲で選択でき、例えば、樹脂（A）／樹脂（B）（重量比）＝50／50～95／5、好ましくは60／40～95／5、さらに好ましくは70／30～95／5程度である。

【0063】不飽和結合の数は、例えば、樹脂一分子に対して、平均0.1個以上（例えば、0.1～1000個）、好ましくは平均1個以上（例えば、1～100個）、さらに好ましくは平均2個以上（例えば、2～50程度）である。また、不飽和結合の濃度は、例えば、樹脂1kgに対して、0.001～6.6モル、好ましくは0.01～4モル、さらに好ましくは0.02～2モル程度である。

【0064】架橋性官能基を有する熱硬化性樹脂としては、架橋剤（又は硬化剤）などの存在下で架橋性又は硬化性を示す官能基（例えば、メチロール基、アルコキシメチル基、エポキシ基、イソシアネート基など）を有する樹脂が挙げられる。このような熱硬化性樹脂としては、重縮合又は付加重合系樹脂（フェノール樹脂、アミノ系樹脂、エポキシ樹脂、熱硬化性ポリイミド系樹脂、熱硬化性ポリウレタン系樹脂、シリコン樹脂など）、付加重合系樹脂（不飽和ポリエステル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ジアリルフタレート系樹脂、熱硬化性アクリル樹脂など）が例示できる。

【0065】これらの活性原子や架橋性基を有する樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。二種以上の樹脂を組み合わせて用いる場合、樹脂組成物はポリマーアロイなどの複合樹脂組成物を形成してもよい。

【0066】以下に、好ましい熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂について例示する。

【0067】（熱可塑性樹脂）

（1）ポリアミド系樹脂

ポリアミド系樹脂は、カルボキシル基とアミノ基との重縮合によるアミド結合を有し、例えば、脂肪族ポリアミド系樹脂、脂環族ポリアミド系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂などが挙げられ、通常、脂肪族ポリアミド系樹脂が使用される。脂肪族ポリアミド系樹脂としては、脂肪族ジアミン成分（テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどの C_{4-10} アルキレンジアミン）と脂肪族ジカルボン酸成分（アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの C_{4-20} アルキレンジカルボン酸など）との縮合物（例えば、ポリアミド46、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド1010、ポリアミド1012、ポリアミド1212など）、ラクタムの開環重合を用いた、ラクタム（ε-カプロラクタム、ω-ラウロラクタムなどの C_{4-20} ラクタムなど）又はアミノカルボン酸（ω-アミノウンデカン酸などの炭素数 C_{4-20} アミノカルボン酸など）の単独又は共

重合体（例えば、ポリアミド 6、ポリアミド 11、ポリアミド 12 など）、これらのポリアミド成分が共重合したコポリアミド（例えば、ポリアミド 6/11、ポリアミド 6/12、ポリアミド 66/11、ポリアミド 66/12 など）などが挙げられる。

【0068】脂環族ポリアミド系樹脂としては、前記脂肪族ジアミン成分及び／又は脂肪族ジカルボン酸成分のうち少なくとも一部を、脂環族ジアミン及び／又は脂環族ジカルボン酸に置き換えたポリアミドが挙げられる。脂環族ポリアミドには、例えば、前記脂肪族ジカルボン酸成分と脂環族ジアミン成分（シクロヘキシルジアミンなどの C_6-8 シクロアルキルジアミン；ビス（アミノシクロヘキシル）メタン、2, 2-ビス（アミノシクロヘキシル）プロパンなどのビス（アミノシクロヘキシル）アルカン類など）との縮合体が含まれる芳香族ポリアミド系樹脂には、前記脂肪族ジアミン成分及び脂肪族ジカルボン酸成分のうち少なくとも一方の成分が芳香族成分を有するポリアミドが挙げられる。芳香族ポリアミドは、例えば、ジアミン成分が芳香族成分を有するポリアミド【MXD-6 などの芳香族ジアミン（メタキシレンジアミンなど）と脂肪族ジカルボン酸との縮合体など】、ジカルボン酸成分が芳香族成分を有するポリアミド【脂肪族ジアミン（トリメチルヘキサメチレンジアミンなど）と芳香族ジカルボン酸（テレフタル酸、イソフタル酸など）との縮合体など】、ジアミン成分及びジカルボン酸成分が共に芳香族成分を有するポリアミド【ポリ（ m -フェニレンイソフタルアミド）などの全芳香族ポリアミド（アラミド）など】などが含まれる。

【0069】ポリアミド系樹脂には、さらに、ダイマー酸をジカルボン酸成分とするポリアミド、少量の多官能性ポリアミン及び／又はポリカルボン酸成分を用い、分岐鎖構造を導入したポリアミド、変性ポリアミド（ N -アルコキシメチルポリアミドなど）、変性ポリオレフィンと混合あるいはグラフト重合させた高耐衝撃性ポリアミド、ポリエーテルをソフトセグメントとするポリアミドエラストマーも含まれる。

【0070】ポリアミド系樹脂において、例えば、末端アミノ基の水素原子や、末端アミノ基に対して α -位の炭素原子に結合する水素原子、アミド結合の $-NH-$ 基に隣接する炭素原子に結合する水素原子（メチレン基の水素原子やメチリジン基の水素原子など）、特に末端アミノ基の水素原子が活性水素原子を構成する。

【0071】ポリアミド系樹脂において、末端 NH_2 基と末端 $COOH$ 基との割合は、特に限定されず、例えば、末端アミノ基の水素原子と α -炭素位の水素原子とで活性水素原子を構成する場合、末端アミノ基／末端カルボキシル基 = $10/90 \sim 100/0$ （モル比）程度、好ましくは $20/80 \sim 95/5$ （モル比）程度、さらに好ましくは $25/75 \sim 95/5$ （モル比）程度の範囲から選択できる。また、末端アミノ基の水素原子

だけで活性水素原子を構成する場合、末端アミノ基／末端カルボキシル基 = $50/50 \sim 100/0$ （モル比）程度、好ましくは $60/40 \sim 95/5$ （モル比）程度、さらに好ましくは $70/30 \sim 95/5$ （モル比）程度であってもよい。

【0072】また、ポリアミド系樹脂では、前記態様（1）により不飽和結合を導入する場合、例えば、残存するカルボキシル基やアミノ基を反応性基（B）として利用でき、また、前記態様（2）により不飽和結合を導入する場合、前記不飽和多価カルボン酸（マレイン酸など）などを共重合成分の一部として用いてもよい。

【0073】（2）ポリエステル系樹脂

ポリエステル系樹脂は、例えば、脂肪族ポリエステル系樹脂、芳香族ポリエステル系樹脂が挙げられる。通常は、芳香族ポリエステル系樹脂、例えば、ポリアルキレンアリレート系樹脂又は飽和芳香族ポリエステル系樹脂が使用される。芳香族ポリエステル系樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）などのポリ C_{2-4} アルキレンテレフタレート；このポリアルキレンテレフタレートに対応するポリ C_{2-4} アルキレンナフタレート（例えば、ポリエチレンナフタレートなど）；1, 4-シクロヘキシルジメチレンテレフタレート（PCT）などが含まれる。ポリエステル系樹脂は、アルキレンアリレート単位を主成分（例えば、50 重量%以上）として含むコポリエステルであってもよく、共重合成分には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオールなどの C_{2-6} アルキレングリコール、ポリオキシ C_{2-4} アルキレングリコール、フタル酸、イソフタル酸などの非対称芳香族ジカルボン酸又はその酸無水物、アジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸などが例示できる。さらに、少量のポリオール及び／又はポリカルボン酸を用い、線状ポリエステルに分岐鎖構造を導入してもよい。

【0074】芳香族ポリエステル系樹脂が前記活性原子を所定の濃度で有しない場合、活性原子を有する変性化合物で変性した変性ポリエステル系樹脂（例えば、アミノ基及びオキシアルキレン基から選択された少なくとも一種を有する芳香族ポリエステル系樹脂）を用いてもよい。活性原子、特に活性水素原子を有する化合物としては、ポリアミン類（脂肪族ジアミン類、例えば、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタンなどの炭素数 2~10 程度の直鎖又は分岐鎖状アルキレンジアミンなど；脂環族ジアミン類、例えば、イソホロンジアミン、ビス（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル）メタン、ビス（アミノメチル）シクロヘキサンなど；芳香族ジアミン類、例えば、フェニレ

ンジアミン、キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタンなど)、ポリオール類(例えば、(ポリ)オキシエチレングリコール、(ポリ)オキシトリメチレングリコール、(ポリ)オキシプロピレングリコール、(ポリ)オキシテトラメチレングリコールなどの(ポリ)オキシC₂₋₄アルキレングリコール類など)などが例示できる。変性は、例えば、ポリエステル樹脂と変性化合物とを加熱混合し、アミド化、エステル化又はエステル交換反応を利用して行うことができる。ポリエステル系樹脂の変性の程度は、前記化合物中の活性水素原子の量に応じて、ポリエステル系樹脂の官能基(ヒドロキシル基又はカルボキシル基)1モルに対して、例えば、変性化合物0.1~2モル、好ましくは0.2~1.5モル、さらに好ましくは0.3~1モル程度であってもよい。エステル交換反応に用いる場合、(ポリ)オキシC₂₋₄アルキレングリコール類の使用量は、ポリエステル系樹脂100重量部に対して1~50重量部程度、好ましくは5~30重量部程度であってもよい。

【0075】ポリエステル系樹脂では、通常、(ポリ)オキシアルキレン単位のメチレン基の水素原子が活性水素原子を構成し、変性ポリエステル系樹脂では、通常、末端アミノ基の水素原子や、末端アミノ基に対して α -位の炭素原子に結合する水素原子、アミド結合の-NH-基に隣接する炭素原子に結合する水素原子(メチレン基の水素原子やメチリジン基の水素原子など)、特に末端アミノ基の水素原子が活性水素原子を構成する。

【0076】また、ポリエステル系樹脂では、前記態様(1)により不飽和結合を導入する場合、例えば、残存するカルボキシル基やヒドロキシル基を反応性基(B)として利用でき、また、前記態様(2)により不飽和結合を導入する場合、前記不飽和多価カルボン酸(マレイン酸など)や、前記不飽和多価アルコール(2-ブテン-1,4-ジオールなど)などを共重成分の一部として用いてもよい。

【0077】(3)ポリ(チオ)エーテル系樹脂
ポリエーテル系樹脂には、ポリオキシアルキレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスルフィド系樹脂(ポリチオエーテル系樹脂)が含まれる。ポリオキシアルキレン系樹脂としては、ポリオキシメチレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体、ポリオキシテトラメチレングリコールなどのポリオキシC₁₋₄アルキレングリコールなどが含まれる。好ましいポリエーテル系樹脂には、ポリアセタール系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスルフィド系樹脂及びポリエーテルケトン系樹脂が含まれる。なお、前記態様(1)により不飽和結合を導入する場合、残存するヒドロキシル基、メルカプト基などを反応性基(B)として利用してもよい。

【0078】(3a)ポリアセタール系樹脂

ポリアセタール系樹脂は、アセタール結合の規則的な繰返しにより構成されているホモポリマー(ホルムアルデヒドの単独重合体)であってもよく、開環重合などにより得られるコポリマー(トリオキサンと、エチレンオキサイド及び/又は1,3-ジオキソランとの共重合体など)であってもよい。また、ポリアセタール系樹脂の末端は封鎖され安定化されていてもよい。ポリアセタール系樹脂では、例えば、オキシメチレン単位の水素原子、末端を封鎖したアルコキシ基(特にメトキシ基)の水素原子、特にオキシメチレン単位の水素原子が活性水素原子を構成する。また、ポリアセタール系樹脂では、前記態様(1)により不飽和結合を導入する場合、残存するヒドロキシル基などを反応性基(B)として利用してもよい。

【0079】(3b)ポリフェニレンエーテル系樹脂

ポリフェニレンエーテル系樹脂には、2,6-ジメチルフェニレンオキサイドを主成分とする種々の樹脂、例えば、2,6-ジメチルフェニレンオキサイドとフェノール類との共重合体、スチレン系樹脂をブレンド又はグラフトした変性ポリフェニレンエーテル系樹脂などが含まれる。その他の変性ポリフェニレンエーテル系樹脂としては、ポリフェニレンエーテル/ポリアミド系、ポリフェニレンエーテル/飽和ポリエステル系、ポリフェニレンエーテル/ポリフェニレンスルフィド系、ポリフェニレンエーテル/ポリオレフィン系などが挙げられる。スチレン系樹脂をブレンドしている場合、ポリフェニレンエーテル系樹脂100重量部に対するスチレン系樹脂の割合は、例えば、2~150重量部、好ましくは3~100重量部、さらに好ましくは5~50重量部程度であってもよい。ポリフェニレンエーテル系樹脂では、例えば、ベンゼン環に結合するメチル基の水素原子が活性水素原子を構成する。

【0080】(3c)ポリスルフィド系樹脂(ポリチオエーテル系樹脂)

ポリスルフィド系樹脂は、ポリマー鎖中にチオ基(-S-)を有する樹脂であれば特に限定されない。このような樹脂としては、例えば、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリジスルフィド樹脂、ポリビフェニレンスルフィド樹脂、ポリケトンスルフィド樹脂、ポリチオエーテルスルホン樹脂などが例示できる。また、ポリスルフィド系樹脂は、ポリ(アミノフェニレンスルフィド)のようにアミノ基などの置換基を有していてもよい。好ましいポリスルフィド系樹脂はポリフェニレンスルフィド樹脂である。ポリスルフィド系樹脂では、主鎖中のチオ基が活性硫黄原子を構成する。例えば、ポリフェニレンスルフィド樹脂について、一分子中の活性硫黄原子の平均数Nは、モデル基本単位C₁-C₆H₄-S-C₆H₄-S-C₆H₄-C₁に基づいて計算でき、N=2である。

【0081】(3d)ポリエーテルケトン系樹脂

ポリエーテルケトン系樹脂には、ジハロゲノベンゾフェ

ノン（ジクロロベンゾフェノンなど）とジヒドロベンゾフェノンとの重縮合により得られるポリエーテルケトン樹脂、ジハロゲノベンゾフェノンとヒドロキノンの重縮合により得られるポリエーテルエーテルケトン樹脂などが例示できる。

【0082】（４）ポリカーボネート系樹脂

ポリカーボネート系樹脂としては、脂肪族ポリカーボネート系樹脂であってもよいが、通常、芳香族ポリカーボネート系樹脂、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物（ビスフェノールＡ、ビスフェノールＳなどのビスフェノール化合物など）と、ホスゲン又は炭酸ジエステル（ジフェニルカーボネートなどのジアリールカーボネート、ジメチルカーボネートなどのジアルキルカーボネートなど）との反応により得られる芳香族ポリカーボネートなどが使用できる。ポリカーボネート系樹脂では、前記態様（１）により不飽和結合を導入する場合、残存するヒドロキシル基などを反応性基（Ｂ）として利用してもよい。

【0083】（５）ポリイミド系樹脂

ポリイミド系樹脂には、熱可塑性ポリイミド系樹脂、例えば、芳香族テトラカルボン酸又はその無水物（ベンゾフェノンテトラカルボン酸など）と、芳香族ジアミン（ジアミノジフェニルメタンなど）との反応で得られるポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエステルイミド樹脂などが含まれる。ポリイミド系樹脂では、前記態様（１）により不飽和結合を導入する場合、残存するカルボキシル基や酸無水物基、アミノ基、イミノ基などを反応性基（Ｂ）として利用できる。

【0084】（６）ポリスルホン系樹脂

ポリスルホン系樹脂には、ジハロゲノジフェニルスルホン（ジクロロジフェニルスルホンなど）とビスフェノール類（ビスフェノールＡ又はその金属塩など）との重縮合により得られるポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリルスルホン樹脂（商品名：RADEL）などが例示できる。

【0085】（７）ポリウレタン系樹脂

ポリウレタン系樹脂は、ジイソシアネート類とポリオール類と必要により鎖伸長剤との反応により得ることができる。ジイソシアネート類としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート類、１，４－シクロヘキサジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート類、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート類、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族脂肪族ジイソシアネート類などが例示できる。ジイソシアネート類として、アルキル基（例えば、メチル基）が主鎖又は環に置換した化合物を使用してもよい。

【0086】ジオール類としては、ポリエステルジオール（アジピン酸などの C_{4-12} 脂肪族ジカルボン酸成分、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコールなどの C_{2-12} 脂肪族ジオール成分、 ϵ -カプロラクトンなどの C_{4-12} ラクトン成分などから得られるポリエステルジオールなど）、ポリエーテルジオール（ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロック共重合体、ポリオキシテトラメチレングリコール、ビスフェノールＡ－アルキレンオキサイド付加体など）、ポリエステルエーテルジオール（ジオール成分の一部として上記ポリエーテルジオールを用いたポリエステルジオール）などが利用できる。

【0087】さらに、鎖伸長剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコールなどの C_{2-10} アルキレンジオールの他、ジアミン類も使用できる。ジアミン類としては、脂肪族ジアミン類、例えば、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、１，７－ジアミノヘプタン、１，８－ジアミノオクタンなどの炭素数２～１０程度の直鎖又は分岐鎖状アルキレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジプロピレントリアミンなどの直鎖又は分岐鎖状ポリアルキレンポリアミンなど；脂環族ジアミン類、例えば、イソホロンジアミン、ビス（４－アミノ－３－メチルシクロヘキシル）メタン、ビス（アミノメチル）シクロヘキサンなど；芳香族ジアミン類、例えば、フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタンなどが例示できる。

【0088】ポリウレタン系樹脂では、例えば、ジイソシアネート類の主鎖又は環に結合するアルキル基の水素原子（特に、ベンジル位の水素原子）、ポリオール類やポリオキシアルキレングリコールのアルキレン基の水素原子、鎖伸長剤のアミノ基の水素原子などが活性水素原子を構成する。

【0089】また、ポリウレタン系樹脂では、前記態様（１）により不飽和結合を導入する場合、例えば、残存するヒドロキシル基、アミノ基、イソシアネート基などを反応性基（Ｂ）として利用してもよく、また、前記態様（２）により不飽和結合を導入する場合、前記不飽和多価カルボン酸（マレイン酸など）や、前記不飽和多価アルコール（２－ブテン－１，４－ジオールなど）などを共重合成分の一部として用いてもよい。

【0090】（８）ポリオレフィン系樹脂

ポリオレフィン系樹脂には、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体、ポリ（メチルペンテン－１）などのオレフィンの単独又は共重合体、オレフィンと共重合性単量体との共重合体（エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンー（メタ）アク

リル酸共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体など）が挙げられる。これらのポリオレフィン系樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0091】好ましいポリオレフィン系樹脂には、プロピレン含量が50重量%以上（特に75～100重量%）のポリプロピレン系樹脂、例えば、ポリプロピレン、プロピレンーエチレン共重合体、プロピレンーブテン共重合体、プロピレンーエチレンーブテン共重合体などが含まれる。また、ポリオレフィン系樹脂は結晶性であるのが好ましい。

【0092】ポリオレフィン系樹脂では、例えば、ポリオレフィンの主鎖を構成するメチレン基の水素原子、前記主鎖から分岐するメチル基の水素原子などが活性水素原子を構成する。

【0093】（9）ハロゲン含有樹脂

ハロゲン含有樹脂としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデンー酢酸ビニル共重合体などの塩素含有ビニル系樹脂、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンと共重合性単量体との共重合体などのフッ素含有ビニル系樹脂などが例示できる。好ましいハロゲン含有樹脂は、フッ素含有ビニル系樹脂（例えば、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデンなど）である。

【0094】（10）スチレン系樹脂

スチレン系樹脂としては、スチレン系単量体の単独又は共重合体（ポリスチレン、スチレンービニルトルエン共重合体、スチレンー α -メチルスチレン共重合体など）、スチレン系単量体と共重合性単量体との共重合体（スチレンーアクリロニトリル共重合体（AS樹脂）、（メタ）アクリル酸エステルースチレン共重合体（MS樹脂など）、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンーブタジエン共重合体などのスチレン共重合体；アクリロニトリルーブタジエンースチレン共重合体（ABS樹脂）、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、アクリロニトリルーアクリル酸エステルースチレン共重合体（AAS樹脂）、アクリロニトリルー塩素化ポリエチレンースチレン共重合体（AC S樹脂）、アクリロニトリルーエチレンプロピレングムースチレン共重合体（AES樹脂）、アクリロニトリルー酢酸ビニルースチレン共重合体（AXS樹脂）などのスチレン系グラフト共重合体など）などが挙げられる。

【0095】（11）（メタ）アクリル系樹脂

（メタ）アクリル系樹脂としては、（メタ）アクリル系単量体の単独又は共重合体、（メタ）アクリル系単量体と共重合性単量体との共重合体などが挙げられる。（メタ）アクリル系単量体には、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸

ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシルなどの（メタ）アクリル酸 C_{1-10} アルキルエステル、メタクリル酸シクロヘキシルなどのメタクリル酸 C_{6-10} シクロアルキルエステル、（メタ）アクリル酸フェニルなどの（メタ）アクリル酸 C_{6-10} アリールエステル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチルなどの（メタ）アクリル酸ヒドロキシ C_{2-10} アルキルエステル、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸グリシジルなどが挙げられる。共重合性単量体には、酢酸ビニル、塩化ビニルなどのビニル系単量体、スチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン系単量体などが挙げられる。

【0096】（メタ）アクリル系樹脂では、前記態様（1）により不飽和結合を導入する場合、反応性基（B）を有する単量体を共重合成分として用いることにより、前記反応性基（B）を導入できる。

【0097】（12）熱可塑性エラストマー

熱可塑性エラストマーには、ポリアミド系エラストマー（ポリアミドを硬質相とし、脂肪族ポリエーテルを軟質相とする共重合体）、ポリエステル系エラストマー（ポリアルキレンアリレートを硬質相とし、脂肪族ポリエーテルや脂肪族ポリエステルを軟質相とする共重合体）、ポリウレタン系エラストマー（短鎖グリコールのポリウレタンを硬質相とし、脂肪族ポリエーテルや脂肪族ポリエステルを軟質相とする共重合体、例えば、ポリエステルウレタンエラストマー、ポリエーテルウレタンエラストマーなど）、ポリスチレン系エラストマー（ポリスチレンブロックを硬質相とし、ジエン重合体ブロック又はその水素添加ブロックを軟質相とするブロック共重合体）、ポリオレフィン系エラストマー（ポリスチレン又はポリプロピレンを硬質相とし、エチレンープロピレングムやエチレンープロピレンージエンゴムを軟質相とするエラストマー、結晶化度の異なる硬質相と軟質相とで構成されたオレフィン系エラストマーなど）、ポリ塩化ビニル系エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマーなどが含まれる。脂肪族ポリエーテルとしては、ポリエステル系樹脂およびポリウレタン系樹脂の項で述べた（ポリ）オキシ C_{2-4} アルキレングリコール類（特にポリオキシエチレングリコール）などが使用でき、脂肪族ポリエステルとしては、ポリウレタン系樹脂の項で述べたポリエステルジオールなどが使用できる。これらの熱可塑性エラストマーは単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0098】熱可塑性エラストマーがブロック共重合体であるとき、ブロック構造は特に制限されず、トリブロック構造、マルチブロック構造、星形ブロック構造などであってもよい。

【0099】好ましい熱可塑性エラストマーには、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリスチレン系エラスト

マー、ポリオレフィン系エラストマーが含まれる。

【0100】熱可塑性エラストマーでは、例えば、軟質相を構成するオキシアルキレン単位の水素原子が活性水素原子を構成してもよい。

【0101】なお、前記熱可塑性樹脂は、架橋剤を用いて架橋した架橋樹脂として使用してもよい。例えば、ポリエステル系樹脂では、3官能以上の多価カルボン酸（例えば、無水トリメリット酸など）及び／又は3官能以上の多価アルコール（例えば、グリセリンなど）をジカルボン酸成分及び／又はジオール成分の一部として用いることにより架橋してもよく、ポリアミド系樹脂では、ジアミン成分及び／又はジカルボン酸成分の一部として、トリアミン類（例えば、トリ（メチルアミノ）ヘキサンなどの脂肪族ポリアミン、トリアミノベンゼンなどの芳香族ポリアミンなど）及び／又は3官能以上の多価カルボン酸（例えば、無水トリメリット酸など）を用いることにより架橋樹脂を得てもよい。

【0102】また、ビニル重合系樹脂【例えば、（メタ）アクリル系樹脂（ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチルースチレン共重合体など）及びスチレン系樹脂（ポリスチレン；AS樹脂などのスチレン共重合体；HIPS、ABS樹脂などのスチレン系グラフト共重合体など）では、2官能以上の多官能重合性化合物（例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートなど）と構成モノマーとを共重合することにより架橋してもよい。

【0103】（熱硬化性樹脂）熱硬化性樹脂としては、重縮合又は付加縮合系樹脂（フェノール樹脂、アミノ系樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、熱硬化性ポリイミド系樹脂、熱硬化性ポリウレタン系樹脂など）、付加重合系樹脂（熱硬化性アクリル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、ジアリルフタレート系樹脂など）が例示できる。熱硬化性樹脂は、単独で又は2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0104】（13）フェノール樹脂

フェノール樹脂には、ノボラック樹脂、レゾール樹脂などが含まれるが、通常ノボラック樹脂が用いられる。ノボラック樹脂は、酸触媒の存在下、フェノール類とアルデヒド類との反応により得られる。フェノール類としては、例えば、フェノール、*o*-、*m*-、又は*p*-クレゾール、2, 5-, 3, 5-又は3, 4-キシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、エチルフェノール、プロピルフェノールなどのC₁₋₄アルキルフェノール、ジヒドロキシベンゼン、レゾルシノール、ナフトールなどが例示できる。これらのフェノール類は単独で又は2種以上組み合わせて用いてもよい。アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどの

脂肪族アルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒドなどの芳香族アルデヒドなどが例示できる。これらのアルデヒド類は単独で又は2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0105】（14）アミノ系樹脂

アミノ系樹脂は、通常、アミノ基含有化合物とアルデヒド類（例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどの脂肪族アルデヒド、フェニルアセトアルデヒドなどの芳香族アルデヒドなど）との反応により得られる。アミノ系樹脂には、尿素樹脂（尿素とアルデヒド類との反応により得られる尿素樹脂など）、アニリン樹脂（アニリン、ナフチルアミン、トルイジン、キシリジン、N, N-ジメチルアニリン、ベンジジンなどのアニリン類と、アルデヒド類との反応により得られるアニリン樹脂など）、メラミン樹脂（メラミンとアルデヒド類との反応により得られるメラミン樹脂など）、グアナミン樹脂（ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、ホルモグアナミンなどのグアナミン類と、アルデヒド類との反応により得られるグアナミン樹脂など）などが含まれる。

【0106】（15）エポキシ樹脂

エポキシ樹脂としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、アミン系エポキシ樹脂などが含まれる。

【0107】ビスフェノール型エポキシ樹脂を構成するビスフェノールとしては、例えば、4, 4'-ビスフェノール、2, 2'-ビスフェノール、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ビスフェノールAなどのグリシジルエーテル類が例示できる。

【0108】ノボラック型エポキシ樹脂を構成するノボラック樹脂としては、例えば、前記ノボラック樹脂の項に記載のフェノール類とアルデヒド類との反応により得られるノボラック樹脂などが例示できる。

【0109】アミン系エポキシ樹脂を構成するアミン成分としては、例えば、アニリン、トルイジンなどの芳香族アミン、ジアミノベンゼン、キシリレンジアミンなどの芳香族ジアミン、アミノヒドロキシベンゼン、ジアミノジフェニルメタンなどが例示できる。

【0110】（16）シリコン樹脂

シリコン樹脂には、式： $R_a SiO_{(4-a)/2}$ で表される単位（式中、係数aは1.9~2.1程度）と、式： $R_b SiO_{(4-b)/2}$ で表される単位（式中、係数bは0.9~1.1程度）とで構成されたシリコン樹脂などが含まれる。式中、Rは、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのC₁₋₁₀アルキル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基などのハロゲン化C₁₋₁₀アルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基などのC₂₋₁₀アルケニル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基などのC₆₋₁₂アリール基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのC₃₋₁₀シクロ

アルキル基、ベンジル基、フェネチル基などの C_{6-12} アリール- C_{1-4} アルキル基などが挙げられる。

【0111】(17) 熱硬化性ポリイミド系樹脂

熱硬化性ポリイミド系樹脂には前記ポリイミド系樹脂の項で記載の樹脂が含まれる。

【0112】(18) 熱硬化性ポリウレタン系樹脂

熱硬化性ポリウレタン系樹脂には前記ポリウレタン系樹脂の項で記載の樹脂が含まれる。

【0113】(19) 熱硬化性アクリル系樹脂

熱硬化性アクリル系樹脂には、前記(メタ)アクリル系樹脂の項で記載の樹脂が含まれる。

【0114】(20) ビニルエステル系樹脂

ビニルエステル系樹脂としては、前記エポキシ樹脂と、(メタ)アクリル酸との反応により得られる樹脂、多価フェノール類とグリシジル(メタ)アクリレートとの反応により得られる樹脂などが挙げられる。

【0115】(21) 不飽和ポリエステル系樹脂

不飽和ポリエステル樹脂としては、前記ポリエステル系樹脂において、ジカルボン酸成分として、不飽和ジカルボン酸又はその無水物(例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸など)を用いた不飽和ポリエステルなどが挙げられる。

【0116】(22) ジアリルフタレート系樹脂

ジアリルフタレート系樹脂には、ジアリールオルソフタレート、ジアリールイソフタレートなどのジアリルフタレートモノマーから得られる樹脂などが含まれる。

【0117】前記樹脂材料は、樹脂が例えばゴムの混練、加硫温度よりも高い融点を有する熱可塑性樹脂であったり架橋又は熱硬化性樹脂である場合、粉粒体の形態で使用してもよい。このような樹脂粒子としては、例えば、架橋ポリメタクリル酸メチル系樹脂、架橋ポリスチレン系樹脂、架橋エポキシ樹脂、架橋フェノール系樹脂、架橋ベンゾグアナミン系樹脂、架橋シリコン樹脂などが例示できる。架橋又は硬化樹脂材料の形状は、特に制限されず、例えば、無定形状、球状、楕円形状、棒状などであってもよい。樹脂粉粒体の平均粒子径は、例えば、0.1~5000 μm 、好ましくは1~1000 μm 、さらに好ましくは5~500 μm 程度であり、通常、10~500 μm 、好ましくは20~200 μm (例えば、50~150 μm)程度である。

【0118】なお、樹脂は、種々の添加剤、例えば、フィラー又は補強剤、安定剤(紫外線吸収剤、酸化防止剤、熱安定剤)、着色剤、可塑剤、滑剤、難燃剤、帯電防止剤、などを含んでいてもよい。

【0119】[ゴム] ゴムは、未加硫ゴムを加硫することによって得られる。前記ゴムは、樹脂と反応可能である限り特に制限されず、種々のゴムが使用できる。

【0120】ゴムとしては、ジエン系ゴム、オレフィン系ゴム、アクリル系ゴム、フッ素ゴム、シリコン系ゴム、ウレタン系ゴム、エピクロロヒドリンゴム(エピク

ロロヒドリン単独重合体CO、エピクロロヒドリンとエチレンオキサイドとの共重合体ECO、アリルグリシジルエーテルをさらに共重合させた共重合体など)、クロロスルホン化ポリエチレン、プロピレンオキシドゴム(GPO)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EAM)、ポリノルボルネンゴム、及びこれらの変性ゴム(酸変性ゴムなど)などが例示できる。これらのゴムは単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。これらのゴムのうち、通常、ジエン系ゴム、オレフィン系ゴム、アクリル系ゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、ウレタン系ゴムなどが実用的な観点から広く使用される。

【0121】ジエン系ゴムには、例えば、天然ゴム(NR)、イソプレングム(IR)、イソブチレンイソプレングム(ブチルゴム)(IIR)、ブタジエンゴム(BR)、クロロプレングム(CR)などのジエン系単量体の重合体;例えば、アクリロニトリルブタジエンゴム(ニトリルゴム)(NBR)、ニトリルクロロプレングム(NCR)、ニトリルイソプレングム(NIR)、アクリロニトリルイソブレンブタジエンゴム(NBIR)などのアクリロニトリル-ジエン共重合ゴム;スチレンブタジエンゴム(SBR、例えば、スチレンとブタジエンとのランダム共重合体、スチレンブロックとブタジエンブロックとで構成されたSBブロック共重合体など)、スチレンクロロプレングム(SCR)、スチレンイソプレングム(SIR)などのスチレン-ジエン共重合ゴムなどが含まれる。ジエン系ゴムには、水添ゴム、例えば、水素添加ニトリルゴム(HNBR)なども含まれる。なお、スチレン-ジエン共重合ゴムにおいて、スチレン成分の割合は、例えば、共重合体を構成するモノマー換算で、10~80モル%、好ましくは20~70モル%、さらに好ましくは30~60モル%程度であってもよい。

【0122】オレフィン系ゴムとしては、例えば、エチレンプロピレンゴム(EPM)、エチレンプロピレンジエンゴム(EPDMなど)、ポリオクテニレンゴムなどが例示できる。

【0123】アクリル系ゴムには、アクリル酸アルキルエステルを主成分とするゴム、例えば、アクリル酸アルキルエステルと塩素含有架橋性単量体との共重合体ACM、アクリル酸アルキルエステルとアクリロニトリルとの共重合体ANM、アクリル酸アルキルエステルとカルボキシル基及び/又はエポキシ基含有単量体との共重合体、エチレンアクリルゴムなどが例示できる。

【0124】フッ素ゴムとしては、フッ素含有単量体を用いたゴム、例えば、フッ化ビニリデンとパーフルオロプロペンと必要により四フッ化エチレンとの共重合体FKM、四フッ化エチレンとプロピレンとの共重合体、四フッ化エチレンとパーフルオロメチルビニルエーテルとの共重合体FFKMなどが例示できる。

【0125】シリコンゴム(Q)は、式: R_3SiO

(4-5)/2 で表される単位で構成されたオルガノポリシロキサンである。式中、R は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの C_{1-10} アルキル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基などのハロゲン化 C_{1-10} アルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基などの C_{2-10} アルケニル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基などの C_{6-12} アリール基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの C_{5-10} シクロアルキル基、ベンジル基、フェネチル基などの C_{6-12} アリール- C_{1-4} アルキル基などが挙げられる。式中、係数 a は 1.9 ~ 2.1 程度である。好ましい R は、メチル基、フェニル基、アルケニル基（ビニル基など）、フルオロ C_{1-6} アルキル基である。

【0126】シリコーンゴムの分子構造は、通常、直鎖状であるが、一部分岐構造を有していてもよく、分岐鎖状であってもよい。シリコーンゴムの主鎖は、例えば、ジメチルポリシロキサン鎖、メチルビニルポリシロキサン鎖、メチルフェニルポリシロキサン鎖、これらのシロキサン単位の共重合体鎖〔ジメチルシロキサンのメチルビニルシロキサン共重合体鎖、ジメチルシロキサンのメチルフェニルシロキサン共重合体鎖、ジメチルシロキサンのメチル（3, 3, 3-トリフルオロプロピル）シロキサン共重合体鎖、ジメチルシロキサンのメチルビニルシロキサンのメチルフェニルシロキサン共重合体鎖など〕で構成できる。シリコーンゴムの両末端は、例えば、トリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、シラノール基、トリ C_{1-2} アルコキシシリル基などであってもよい。

【0127】シリコーンゴム（Q）には、例えば、メチルシリコーンゴム（MQ）、ビニルシリコーンゴム（V MQ）、フェニルシリコーンゴム（PMQ）、フェニルビニルシリコーンゴム（PVMQ）、フッ化シリコーンゴム（FVMQ）などが含まれる。さらに、シリコーン系ゴムには、上記高温加硫型 HTV（High Temperature Vulcanizable）の固形ゴムに限らず、室温加硫型 RTV（Room Temperature Vulcanizable）又は低温加硫型 LTV（Low Temperature Vulcanizable）シリコーンゴム、例えば、液状又はペースト状ゴムも含まれる。

【0128】ウレタンゴム（U）としては、例えば、ポリエステル型ウレタンエラストマー、ポリエーテル型ウレタンエラストマーなどが含まれる。

【0129】変性ゴムとしては、酸変性ゴム、例えば、カルボキシル化スチレンブタジエンゴム（X-SBR）、カルボキシル化ニトリルゴム（X-NBR）、カルボキシル化エチレンプロピレンゴム（X-EP（D）M）などのカルボキシル基又は酸無水物基を有するゴムが含まれる。

【0130】前記樹脂と前記ゴムとの割合は、複合分散体の特性が有効に発現できる範囲で適宜に設定することができ、例えば、加硫ゴム相／樹脂相＝90／10～1

0／90（重量比）〔例えば、90／10～30／70（重量比）〕、好ましくは 75／25～25／75（重量比）〔例えば、75／25～50／50（重量比）〕程度であり、60／40～40／60（重量比）程度であってよい。

【0131】〔加硫剤〕加硫剤は、未加硫ゴムを加硫（又は架橋）するだけでなく、前記樹脂（又は活性樹脂）に作用して（例えば、樹脂の活性水素原子を引き抜き、ラジカル化などにより活性化したり、樹脂の架橋性基を活性化して）、樹脂と加硫ゴムとを接合させることができる。加硫剤としては、前記樹脂やゴムの種類に応じて、ラジカル発生剤や硫黄が使用でき、前記ラジカル発生剤としては、例えば、有機過酸化物、アゾ化合物、硫黄含有有機化合物などが例示できる。なお、本発明において、ラジカル発生剤は、前記活性原子を有する樹脂、前記不飽和結合を有する熱可塑性樹脂、及び前記架橋性官能基を有する熱硬化性樹脂に対して有効であり、硫黄は、不飽和結合を有する樹脂（前記不飽和結合を有する熱可塑性樹脂、前記不飽和ポリエステル系樹脂など）、特定の樹脂／ゴムの組合せ〔ポリフェニレンエーテル系樹脂と前記スチレン-ジエン共重合ゴム（スチレンブタジエンゴムなど）との組合せ、ポリチオエーテル系樹脂とゴムとの組合せなど〕に対して有効である場合が多い。前記加硫剤は単独で又は二種以上組合せて使用できる。

【0132】加硫剤は、未加硫ゴム及び樹脂のうち少なくともいずれか一方の成分に添加すればよく、双方の成分に添加してもよい。

【0133】有機過酸化物としては、過酸化ジアシル類（ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、4-クロロベンゾイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイドなど）、過酸化ジアルキル類（ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジ（*t*-ブチルペルオキシ）-2, 5-ジメチルヘキサン、1, 1-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 5-ジ（*t*-ブチルペルオキシ）-2, 5-ジメチルヘキサン-3, 1, 3-ビス（*t*-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、ジクミルペルオキシドなど）、過酸化アルキル類（*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイドなど）、アルキリデンペルオキシド類（エチルメチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、1, 1-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンなど）、過酸エステル類（過酢酸 *t*-ブチル、過ピバリン酸 *t*-ブチルなど）などが挙げられる。

【0134】アゾ化合物には、アゾビスイソブチロニトリルなどが含まれる。硫黄含有有機化合物としては、チ

ウラム類（テトラメチルチウラムモノスルフィド（TMM）、テトラメチルチウラムジスルフィド（TMTD）、テトラエチルチウラムジスルフィド（TETD）、テトラブチルチウラムジスルフィド（TBT D）、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド（DPTT）、モルフォリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィドなど）などが含まれる。

【0135】硫黄としては、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄などが例示できる。また、硫黄には、一塩化硫黄、二塩化硫黄などの塩化硫黄も含まれる。

【0136】樹脂相とゴム相との接合において光照射可能であれば、ラジカル発生剤として光重合開始剤も利用できる。光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン又はその誘導体（3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノンなど）、アルキルフェニルケトン又はその誘導体（アセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（モルホリノフェニル）-プロパンなど）、アントラキノン又はその誘導体（2-メチルアントラキノンなど）、チオキサントン又はその誘導体（2-クロロチオキサントン、アルキルチオキサントンなど）、ベンゾインエーテル又はその誘導体（ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテルなど）、ホスフィンオキシド又はその誘導体などが例示できる。さらに、ラジカル発生剤には、過硫酸塩（過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなど）も含まれる。

【0137】これらの化合物のうち好ましい加硫剤は有機過酸化物である。加硫剤は、通常、未加硫ゴムに添加する場合が多い。

【0138】加硫剤の割合は、例えば、未加硫ゴム及び／又は樹脂100重量部に対して、0.5～15重量部程度の範囲から選択でき、通常、1～10重量部程度、好ましくは1～8重量部（例えば、2～7重量部）程度である。

【0139】[加硫活性剤]本発明では、加硫活性剤は必ずしも必要ではないが、ゴム相と樹脂相とを確実に接合するため、添加する場合が多い。加硫活性剤は、未加硫ゴム（又は未加硫ゴム組成物）及び樹脂（又は樹脂組成物）のうち少なくともいずれか一方の成分に添加すればよく、双方の成分に添加してもよい。

【0140】前記加硫活性剤としては、使用する加硫剤（例えば、ラジカル発生剤など）などに応じて選択でき、炭素-炭素二重結合（重合性不飽和結合）を有する有機化合物（例えば、ビニル系単量体（ジビニルベンゼンなど）、アリル系単量体（ジアリルフタレート、トリアリルホスフェート、トリアリル（イソ）シアヌレート

など）、（メタ）アクリル系単量体など）、マレイミド系化合物、二硫化炭素誘導体などが挙げられる。これらの加硫活性剤は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0141】（メタ）アクリル系単量体としては、例えば、二官能性（メタ）アクリレート類〔エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートなどの C_{2-10} アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート；ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレートなどのポリ C_{2-4} アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAの C_{2-4} アルキレンオキサイド付加体のジ（メタ）アクリレートなど〕、三官能性又は多官能性（メタ）アクリレート類〔グリセリントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなど〕などが例示できる。

【0142】複数のマレイミド基を有するマレイミド化合物は、ポリアミンと無水マレイン酸との反応により得ることができる。マレイミド系化合物には、例えば、芳香族ビスマレイミド（N, N'-1, 3-フェニレンジマレイミド、N, N'-1, 4-フェニレンジマレイミド、N, N'-3-メチル-1, 4-フェニレンジマレイミド、4, 4'-ビス（N, N'-マレイミド）ジフェニルメタン、4, 4'-ビス（N, N'-マレイミド）ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス（N, N'-マレイミド）ジフェニルエーテルなど）、脂肪族ビスマレイミド（N, N'-1, 2-エチレンビスマレイミド、N, N'-1, 3-プロピレンビスマレイミド、N, N'-1, 4-テトラメチレンビスマレイミドなど）などが例示できる。

【0143】二硫化炭素誘導体としては、ジチオカルバミン酸塩類（ジメチルジチオカルバミン酸、ジエチルジチオカルバミン酸などの C_{1-4} アルキルジチオカルバミン酸と、ナトリウム、カリウム、鉄、銅、亜鉛、セレン又はテルルとの塩など）、チアゾール類（2-メルカ

プトベンゾチアゾール、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾールなど)、チオウレア類(チオカルボアニリド、ジオルトトリルチオウレアなど)、ジチオカルバミン酸塩類(ジメチルジチオカルバミン酸、ジエチルジチオカルバミン酸などのジC₁₋₄アルキルジチオカルバミン酸と、ナトリウム、カリウム、鉄、銅、亜鉛、セレン又はテルルとの塩など)、スルフェンアミド類(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドなど)、キサントゲン酸塩類(イソプロピルキサントゲン酸、ブチルキサントゲン酸などのアルキルキサントゲン酸と、ナトリウム、亜鉛などの塩など)などが例示できる。

【0144】好ましい加硫活性剤には、一分子中に複数(例えば、2~6個、特に3~6個程度)の炭素-炭素二重結合(重合性不飽和結合)を有する化合物、例えば、トリアリル(イソ)シアヌレート、二官能乃至多官能性(メタ)アクリレート(特に三官能性又は多官能性(メタ)アクリレート)、芳香族マレイミド化合物などが含まれる。

【0145】加硫活性剤は、通常、未加硫ゴムに添加する場合が多い。加硫活性剤の使用量は、通常、樹脂とゴムとの接着を促進可能な量、例えば、未加硫ゴム及び/又は樹脂100重量部に対して、加硫活性剤0.1~10重量部程度、好ましくは0.1~5重量部程度、さらに好ましくは0.1~3重量部程度の範囲から選択できる。

【0146】[加硫助剤]本発明では、さらに加硫助剤を用いてもよい。加硫助剤は、未加硫ゴム(又は未加硫ゴム組成物)及び樹脂(又は樹脂組成物)のうち少なくともいずれか一方の成分に添加してもよく、双方の成分に添加してもよい。

【0147】加硫助剤は、樹脂やゴムの種類に応じて選択でき、例えば、前記縮合系熱可塑性樹脂のオリゴマー(例えば、前記ポリアミド系樹脂のオリゴマー、前記ポリエステル系樹脂のオリゴマーなどの数平均分子量100~1000程度のオリゴマーなど)、ポリアミン類(例えば、前記(2)ポリエステル系樹脂の項に記載のポリアミン類など)、ポリオール類(例えば、前記(2)ポリエステル系樹脂の項に記載のポリオール類など)、多価カルボン酸又はその酸無水物、複数のアルデヒド基を有する化合物、エポキシ化合物、窒素含有樹脂(アミノ樹脂など)、メチロール基又はアルコキシメチル基を有する化合物、ポリイソシアネートなどが例示できる。これらの加硫助剤は、単独で又は2種以上を組合せて使用してもよい。

【0148】好ましい加硫助剤は、前記式(1)で表される活性原子のうち、活性水素原子を一分子中に平均2個以上有する化合物、例えば、前記縮合系熱可塑性樹脂のオリゴマー(例えば、前記ポリアミド系樹脂のオリゴマー、前記ポリエステル系樹脂のオリゴマーなど)、前

記ポリアミン類などが例示できる。

【0149】加硫助剤の割合は、例えば、ゴム及び/又は樹脂100重量部に対し、0.1~30重量部、好ましくは0.5~20重量部、さらに好ましくは1~15重量部程度である。

【0150】[シランカップリング剤]本発明では、樹脂相と加硫ゴム相との密着性を向上させるために、シランカップリング剤を含んでもよい。シランカップリング剤は、未加硫ゴム(又は、未加硫ゴム組成物)及び樹脂(又は、樹脂組成物)のうちいずれか一方の成分に添加すればよく、双方の成分に添加してもよい。

【0151】シランカップリング剤としては、反応性基(例えば、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ビニル基、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基、カルボキシ基、イソシアネート基、(メタ)アクリロイル基など)を有する化合物などが含まれる。

【0152】例えば、アルコキシシラン(例えば、トリメトキシシラン、トリエトキシシランなどのトリC₁₋₄アルコキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどテトラC₁₋₄アルコキシシラン)；ビニル基を有するアルコキシシラン(ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのビニルトリC₁₋₄アルコキシシラン)；アミノ基を有するアルコキシシラン(例えば、2-アミノエチルトリメトキシシラン、2-アミノエチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシランなどアミノC₂₋₄アルキルトリC₁₋₄アルコキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルエトキシシランなどのアミノジC₂₋₄アルキルジC₁₋₄アルコキシシラン)；エポキシ基を有するアルコキシシラン(例えば、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランなどのグリシジルオキシC₂₋₄トリC₁₋₄アルコキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどの(エポキシシクロアルキル)C₂₋₄アルキルトリC₁₋₄アルコキシシラン)；メルカプト基を有するアルコキシシラン(例えば、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのメルカプトC₁₋₄アルキルトリC₁₋₄アルコキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどのメルカプトジC₁₋₄アルキルジC₁₋₄アルコキシシラン)；カルボキシ基を有するアルコキシシラン(例えば、カルボキシメチルトリメトキシシラン、カルボキシメチルトリエトキシシラン、カルボキシエチルトリメトキシシラン、カルボキシプロピルトリメトキシシランなどのカルボキシC₁₋₄アルキルトリC₁₋₄アルコキシシラン)；イソシアネート基を有するアルコキシシラン(例えば、イソシアネートエチルトリメトキシシラン、イソシアネートエチルトリエトキシシラン、イソシアネートプロピルトリメトキシシランなどのイソシアネートC₁₋₄アルキルトリC₁₋₄アルコキシシラン)；(メタ)アクリロイル基を有

するアルコキシシラン（例えば、N-（3-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン）などが挙げられる。

【0153】シランカップリング剤の使用量は、通常、樹脂とゴムとの接着を促進可能な量、例えば、ゴム又は樹脂100重量部に対して、シランカップリング剤1～10重量部程度、好ましくは2～8重量部程度、さらに好ましくは2～6重量部程度の範囲から選択できる。

【0154】[他の添加剤]前記樹脂組成物及び／又はゴム組成物には、必要に応じて、種々の添加剤、例えば、フィラー、可塑剤又は軟化剤、共加硫剤（酸化亜鉛などの金属酸化物など）、老化防止剤（熱老化防止剤、オゾン劣化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤など）、粘着付与剤、加工助剤（ポリアルケニレンなど）、滑剤、着色剤（酸化チタン、カーボンブラックなど）、発泡剤、分散剤、難燃剤、帯電防止剤などを配合してもよい。

【0155】前記フィラー（又は補強剤）には、例えば、粉粒状フィラー又は補強剤（マイカ、クレイ、タルク、ケイ酸類、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カーボンブラック、フェライトなど）、繊維状フィラー又は補強剤（レーヨン、ナイロン、ビニロン、アラミドなどの有機繊維、炭素繊維、ガラス繊維などの無機繊維）などが含まれる。

【0156】可塑剤としては、樹脂組成物又はゴム組成物に可塑性を付与可能である限り特に制限されず、慣用の可塑剤（フタル酸エステル、脂肪族ジカルボン酸エステル、ポリエステル系高分子可塑剤など）などが使用できる。また、ゴム組成物においては、慣用の軟化剤（リノール酸、オレイン酸、ひまし油、パーム油などの植物油；パラフィン、プロセスオイル、エキステンダーなどの鉱物油など）などが使用できる。

【0157】前記ポリアルケニレンとしては、例えば、置換基を有していてもよいポリC₅₋₂₀アルケニレン[例えば、ポリペンテナマー、ポリヘプテナマー、ポリオクタナマー、ポリ（3-メチルオクタナマー）、ポリヘプテナマー、ポリデセナマー、ポリ（3-メチルデセナマー）、ポリドデセナマーなど]などが例示できる。ポリアルケニレンは、ポリマー主鎖を構成する結合全体に占める炭素-炭素二重結合の割合が、1/5以下（例えば、1/5～1/20）程度であってもよい。なお、ポリアルケニレンは、シクロオレフィン類（例えば、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロデセン、シクロドデセンなどの置換基を有していてもよいC₅₋₂₀シクロオレフィンなど）のメタセシス重合、ポリアルケニレン（例えば、ポリブテナマーなど）の部分水素添加などにより得ることができる。

【0158】滑剤としては、ワックス（例えば、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックスなど）、脂肪酸（ステアリン酸など）、脂肪族アルコール類（ステアリルアルコールなど）、脂肪酸誘導体（ステアリン酸ブチルなどの脂肪酸エステル、ステアリン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛などの脂肪酸金属塩など）などが例示できる。

【0159】発泡剤としては、炭酸水素塩（例えば、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウムなど）などの無機系発泡剤；p, p-オキシビス（ベンゼンスルホンヒドラジド）、ジニトロソペンタメチレンテトラミンなどの有機系発泡剤などが例示できる。

【0160】フィラーの含有量は、樹脂又はゴム100重量部に対して、例えば、0～300重量部程度、好ましくは0～200重量部（例えば、0～100重量部）程度、さらに好ましくは0～50重量部（例えば、0～10重量部）程度であってもよい。可塑剤又は軟化剤の含有量は、樹脂又はゴム100重量部に対して、例えば、0～200重量部程度、好ましくは0～150重量部程度、さらに好ましくは0～120重量部程度であってもよい。また、共加硫剤、老化防止剤、加工助剤又は滑剤、着色剤などの含有量は、有効量であればよく、例えば、共加硫剤の含有量は、樹脂又はゴム100重量部に対して、0～20重量部程度、好ましくは0.5～15重量部程度、さらに好ましくは1～10重量部程度であってもよく、ポリアルケニレンの含有量は、樹脂又はゴム100重量部に対して、0～30重量部、好ましくは、0～15重量部、さらに好ましくは0～8重量部程度であってもよい。

【0161】本発明の複合分散体は、加硫ゴム相が連続相、樹脂相が分散相を構成している。このような複合分散体では、加硫ゴムの特性（弾性、緩衝性、柔軟性など）を生かしつつ、樹脂の特性（例えば、滑り性、耐摩耗性など）を付与できる。

【0162】複合分散体は、分散相が連続相に独立して分散した海島構造を有していてもよく、分散相の形状は、粒子状、楕円体状、球状、棒状、繊維状などであってもよい。分散相の好ましい形状は、球状であり、分散相は連続相に均一に分散しているのが好ましい。なお、分散相の平均粒子径としては、分散相を形成する物質の特性が発現できればよく、例えば、0.1～1000μm、好ましくは1～750μm、さらに好ましくは10～500μm（例えば、50～150μm）程度である。また、樹脂として架橋又は硬化粒子を用いる場合には、前記分散相の平均粒子径は架橋又は硬化粒子の平均粒子径に対応している。

【0163】さらに、複合分散体の表面に分散相粒子が部分的に露出した状態で接合されていてもよい。このような複合分散体では、連続相であるゴムの特性（例えば、高い柔軟性及び緩衝性など）を有しつつ、表面は樹

脂の特性（例えば、低い摩擦係数など）を有することができる。

【0164】また、得られた複分散体と他の成形体（例えば、樹脂成形体、加硫ゴム成形体など）とを、接触面で接合した複合体であってもよい。

【0165】〔複分散体の製造方法〕本発明では、ゴムと樹脂とを混練し、成形することにより、加硫ゴム相と樹脂相とが接合した分散複合体を製造する。なお、前記ゴムは、未加硫ゴムであればよく、未加硫ゴムの加硫又は架橋は適当な段階、例えば、成形工程、成形後の後工程などで行うことができる。

【0166】なお、加硫ゴム相及び樹脂相のうち少なくとも一方は、加硫剤を含む組成物で形成してもよく、加硫ゴム相及び樹脂相のうち少なくとも一方を、加硫活性剤（特に、ラジカル発生剤などの加硫剤と加硫活性剤）を含む組成物で形成してもよい。なお、加硫剤及び／又は加硫活性剤は、樹脂及び／又はゴムに、予め添加するのが好ましいが、必要に応じて、混練過程で新たに添加してもよい。

【0167】より具体的には、本発明の複分散体は、樹脂（又は熱可塑性又は熱硬化性樹脂組成物）と未加硫ゴム（未加硫ゴム組成物）とを混練して、所定形状に成形し、未加硫ゴムを成形過程又は成形後の後工程で加硫又は架橋することにより得ることができる。この方法において、樹脂材料として架橋又は硬化樹脂粒子を用いる場合、架橋又は硬化樹脂を溶解させることなく、ゴム（又はゴム組成物）を溶解させ、混練してもよい。なお、架橋又は硬化樹脂は、混練に先立って、複分散体の分散相に適した形状（例えば、球状、楕円状、棒状など）を有する粉粒体の形態で使用するのが好ましい。

【0168】混練は、慣用の混練機（例えば、押出機など）を用いて行なうことができる。なお、熱硬化性樹脂又はその組成物を未加硫ゴム又は加硫ゴムと混練する場合、通常、熱硬化性樹脂の非硬化温度で混練される。また、未加硫ゴムの混練は、通常、ゴムの加硫温度未満の温度で行われる。

【0169】成形法としては、押出成形、射出成形、ブロー成形などが挙げられ、通常、押出成形又は射出成形が使用される。成形品の形状は、特に制限されず、板状、シート状、管状などであってもよい。なお、成形温度は、使用される原材料（例えば、樹脂及びゴム）に応じて適宜設定することが可能であり、例えば、50～300℃、好ましくは75～250℃、さらに好ましくは100～225℃（例えば、150～200℃）程度である。

【0170】成形品を成形過程又は成形後に加硫又は架橋することにより、複分散体を得ることができる。加硫は、減圧雰囲気下で行なってもよいが、一般的には、常圧で行なわれる。なお、加硫又は架橋温度は、例えば、70～250℃、好ましくは100～230℃、さ

らに好ましくは150～220℃程度の範囲から選択できる。

【0171】このようにして得られた複分散体は、未加硫ゴムの加硫により生成した加硫ゴム相が連続相、樹脂相が分散相を構成した状態で強固に接合している。また、複分散体の表面に、分散相粒子（樹脂相）を部分的に露出できるため、樹脂とゴムとの特性（樹脂の特性、例えば、摺動性など）を有効に発現できる。そのため、本発明の複分散体は、種々の用途、例えば、自動車用部品（振動吸収ブッシュ、スプリングプレート、ラジエターマウントなど）、防振ゴム、バルブ、電気プラグなどの種々の部材として有利に利用できる。

【0172】

【発明の効果】本発明では、未加硫ゴムと樹脂とを溶解混練し、成形するとともに、前記未加硫ゴムを加硫又は架橋させることにより、加硫ゴム相が連続相、樹脂相が分散相を構成した状態で強固に接合し、ゴムと樹脂との双方の特性を有する複分散体を得ることができる。また、表面に分散相粒子（樹脂粒子）が部分的に露出している前記複分散体では、連続相（ゴム）の特性を有しつつ、表面に分散相（樹脂）の特性を発現することができる。

【0173】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、実施例及び比較例では、以下の樹脂組成物及びゴム組成物を用いた。

【0174】〔樹脂組成物（A）～（H）〕

樹脂組成物A1～A4

熱可塑製樹脂として、ポリアミド612（ヘキサメチレンジアミンとドデカンジカルボン酸の重縮合物）を用い、下記の樹脂組成物（A1～A4）を調製した。なお、MOPACPM3の計算は、下記基本単位に基づいて行った。

【0175】 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_{10}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$

樹脂組成物（A1）：

ポリアミド612（ NH_2 末端／ COOH 末端＝9／1（モル比））単独

（調製方法）：ヘキサメチレンジアミンとドデカンジカルボン酸との塩80重量％水溶液に所定量のヘキサメチレンジアミンを添加し、窒素置換したオートクレーブ中で加圧（17.5 kg/cm²）下で加熱（220℃）し、窒素ガスと共に系内の水分を4時間要して系外に排出した。その後1時間を要して徐々に昇温（275℃）し水分の残渣を系外に排除した後オートクレーブの内圧を常圧に戻し、冷却後、ポリアミド612を得た。得られたポリマーは分子量（ M_n ）約20000、アミノ末端とカルボキシル末端の比率＝9／1であった。このポリマーを単独で樹脂組成物（A1）とした。

【0176】樹脂組成物（A2）：

ポリアミド 612 (NH_2 末端 / COOH 末端 = 1 / 1 (モル比)) 単独

(調製方法) : ヘキサメチレンジアミンとドデカンジカルボン酸の塩 80 重量%水溶液を窒素置換したオートクレーブ中で加圧 (17.5 kg/cm^2) 下で加熱 (220°C) し、窒素ガスと共に系内の水分を 4 時間要して系外に排出した。その後 1 時間を要して徐々に昇温 (275°C) し水分の残渣を系外に排除した後オートクレーブの内圧を常圧に戻した。冷却後、ポリアミド 612 を得た。得られたポリマーは、分子量 (M_n) $20000 \sim 25000$ 、アミノ末端とカルボキシル末端の比率 = 1 / 1 であった。このポリマーを単独で樹脂組成物 (A2) とした。

【0177】樹脂組成物 (A3) :

ポリアミド 612 (NH_2 末端 / COOH 末端 = 3 / 7 (モル比)) 単独

(調製方法) : 樹脂組成物 (A1) と次の樹脂組成物 (A4) とを 1 / 3 の重量比で 2 軸押出機を用いて混練した。これを樹脂組成物 (A3) とし単独で用いた。

【0178】樹脂組成物 (A4) :

ポリアミド 612 (NH_2 末端 / COOH 末端 = 1 / 9 (モル比)) 単独

(調製方法) : ヘキサメチレンジアミンとドデカンジカルボン酸の塩 80 重量%水溶液に所定量のドデカンジカルボン酸を添加し、窒素置換したオートクレーブ中で加圧 (17.5 kg/cm^2) 下に加熱 (220°C) し、窒素ガスと共に系内の水分を 4 時間要して系外に排出した。その後 1 時間を要して徐々に昇温 (275°C) し水分の残渣を系外に排除した後オートクレーブの内圧を常圧に戻した。冷却後、ポリアミド 612 を得た。得られたポリマーは、分子量 (M_n) 約 20000 、アミノ末端とカルボキシル末端の比率 = 1 / 9 であった。このポリマーを単独で樹脂組成物 (A4) とした。

【0179】樹脂組成物 (A5) :

(i) ポリアミド 612 (NH_2 末端 / COOH 末端 = 3 / 7 (モル比)) 100 重量部

(ii) 加硫活性剤 (トリメチロールプロパンメタクリレート) 1 重量部

(調製方法) : 前記樹脂組成物 (A3) 100 重量部に対し、トリメチロールプロパントリメチルメタクリレート (TRIM) を 1 重量部の割合で混合した混合物を、二軸押出機を用いて熔融混練し、樹脂組成物 (A5) を得た。

【0180】樹脂組成物 B1 ~ B2

熱可塑性樹脂として、ポリアミド 66 (ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の重縮合物) を用い、下記の樹脂組成物 (B1 ~ B2) を調製した。なお、MOPACPM3 の計算は、下記基本単位に基づいて行った。

【0181】 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$
樹脂組成物 (B1) :

ポリアミド 66 (NH_2 末端 / COOH 末端 = 1 / 1 (モル比)) 単独

(調製方法) : モノマーの組み合わせをヘキサメチレンジアミンとアジピン酸として前記 (A2) と同様の調製方法で分子量 (M_n) $20000 \sim 25000$ 、アミノ末端とカルボキシル末端の比率 = 1 / 1 のポリアミド 66 を得、これを単独で樹脂組成物 (B1) とした。

【0182】樹脂組成物 (B2) :

ポリアミド 66 (NH_2 末端 / COOH 末端 = 1 / 3 (モル比)) 単独

(調製方法) : モノマーの組み合わせをヘキサメチレンジアミンとアジピン酸とし前記 (A4) と同様の調製方法で分子量 (M_n) は約 20000 、アミノ末端とカルボキシル末端の比率 = 1 / 9 のポリアミド 66 を得た。このポリマーと樹脂組成物 (B1) を 62.5 / 37.5 の重量比で 2 軸押出機により混練し、樹脂組成物 (B2) とした。

【0183】樹脂組成物 C1 ~ C3

熱可塑性樹脂として、ポリアミド 6 (ϵ -カプロラクタムの開環重合体) を用い、下記の樹脂組成物 (C1 ~ C3) を調製した。なお、MOPACPM3 の計算は、下記基本単位に基づいて行った。

【0184】 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$

樹脂組成物 (C1) :

ポリアミド 6 (NH_2 末端 / COOH 末端 = 1 / 1 (モル比)) 単独

(調製方法) : ϵ -カプロラクタムの 80 重量%水溶液を、少量のリン酸の存在下、窒素置換したオートクレーブ中で $250 \sim 260^\circ\text{C}$ に加熱し、窒素ガスと共に系内の水分を 4 時間を要して系外に排出した。その後 1 時間を要して徐々に昇温 (275°C) し水分の残渣を系外に排除した後、冷却し、ポリアミド 6 を得た。得られたポリマーは分子量 (M_n) 約 $20000 \sim 25000$ 、アミノ末端とカルボキシル末端の比率 = 1 / 1 であった。このポリマーを単独で樹脂組成物 (C1) とした。

【0185】樹脂組成物 (C2) :

ポリアミド 6 (NH_2 末端 / COOH 末端 = 1 / 3 (モル比)) 単独

(調製方法) : ϵ -カプロラクタムの 80 重量%水溶液に所定量のアジピン酸を添加し、少量のリン酸の存在下、窒素置換したオートクレーブ中で $250 \sim 260^\circ\text{C}$ に加熱し、窒素ガスと共に系内の水分を 4 時間要して系外に排出した。その後 1 時間を要して徐々に昇温 (275°C) し、水分の残渣を系外に排除した後、冷却し、ポリアミド 6 を得た。得られたポリマーは、分子量 (M_n) 約 20000 、アミノ末端とカルボキシル末端の比率 = 1 / 9 であった。このポリマーを樹脂組成物 (C4) とした。この (C4) と前記樹脂組成物 (C1) とを重量比 37.5 / 62.5 となるように混練し樹脂組成物 (C2) とした。

41

42

【0186】樹脂組成物(C3) :

ポリアミド6 (NH₂末端/COOH末端=1/4 (モル比)) 単独

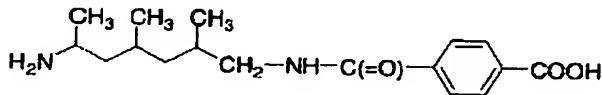
(調製方法) : 前記(C1)と前記(C4)を重量比25/75となるように混練し樹脂組成物(C3)とした。

【0187】樹脂組成物D1~D3

熱可塑性樹脂として、テレフタル酸とトリメチルヘキサメチレンジアミンとの重縮合物(芳香族ナイロンA5)を用い、下記の樹脂組成物(D1~D3)を調製した。10
なお、MOPACPM3の計算は、下記基本単位に基づいて行った。

【0188】

【化1】



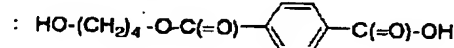
【0189】樹脂組成物(D1) :

芳香族ポリアミドA5 (NH₂末端/COOH末端=1/1 (モル比)) 単独

(調製方法) : モノマーの組み合わせをトリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸として前記(A2)と同様の調製方法で分子量(Mn) 20000~25000、アミノ末端とカルボキシル末端の比率=1/1のポリマーを得、これを単独で樹脂組成物(D1)とした。

【0190】樹脂組成物(D2) :

PBTの場合

アミン変性PBTの場合 : NH₂-(CH₂)₆-NH-C(=O)-C₆H₄-C(=O)-O-(CH₂)₄-OH

【0194】樹脂組成物(E1) :

PBT (OH末端/COOH末端=1/1 (モル比)) 単独

(調製方法) : ジメチルテレフタレート14.587kg、1,4-ブタンジオール6.767kg、酢酸カルシウム30g、及び酸化アンチモン60gを窒素ガス導入管と蒸留用側管とを有する重合釜に仕込み、180℃に過熱し、窒素ガスを少量づつ供給した。メタノールの流出を確認したところで減圧攪拌下で徐々に昇温を開始し、徐々に270℃、真空度100Pa以下にまで導いた。エチレングリコールの留出を確認した後、270℃で3時間加熱保持した後、取り出して放冷した。得られたポリマーを樹脂組成物(E1)とした。

【0195】樹脂組成物(E2) :

アミン変性PBT (NH₂末端/OH末端=1/1 (モル比)) 単独

(調製方法) : 前記(E1)と(E1)に含まれるカルボキシル基と等モルのメチレンジアミンを230℃で二

*芳香族ポリアミドA5 (NH₂末端/COOH末端=1/3 (モル比)) 単独

(調製方法) : モノマーの組み合わせをトリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸として前記(A4)と同様の調製方法で分子量(Mn) 約20000、アミノ末端とカルボキシル末端の比率=1/9のポリマーを得、このポリマーを樹脂組成物(D4)とした。このポリマー(D4)と樹脂組成物(D1)とを62.5/37.5の重量比で2軸押出機により混練し、これを樹脂組成物(D2)とした。

【0191】樹脂組成物(D3) :

芳香族ポリアミドA5 (NH₂末端/COOH末端=1/4 (モル比)) 単独

(調製方法) : 前記(D1)と前記(D4)を重量比25/75となるように混練し樹脂組成物(D3)とした。

【0192】樹脂組成物E1~E2

熱可塑性樹脂として、PBT(テレフタル酸と1,4-ブタンジオールとの重縮合物)、又はアミン変性PBT(前記PBTとヘキサメチレンジアミンとの反応生成物)を用い、下記の樹脂組成物(E1~E2)を調製した。なお、MOPACPM3の計算は、下記基本単位に基づいて行った。

【0193】

【化2】

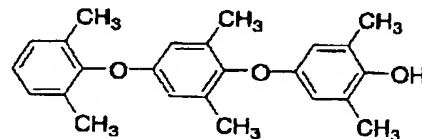
た。

【0196】樹脂組成物F

ポリ(2,5-ジメチルフェニレンエーテル)(デグサAG(株)製、Vestoran1900)単独で樹脂組成物を調製した。なお、MOPACPM3の計算は、下記基本単位に基づいて行った。

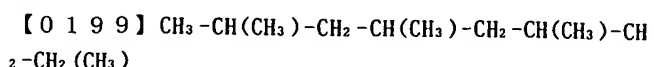
【0197】

【化3】



【0198】樹脂組成物G

ポリプロピレン単独で樹脂組成物を調製した。なお、MOPACPM3の計算は、下記基本単位に基づいて行った。



樹脂組成物H

ポリアセタール（ポリプラスチックス（株）製、ジュラコンM90）単独で樹脂組成物を調製した。なお、MOPACPM3の計算は、下記基本単位に基づいて行った。

【0200】 $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$

樹脂組成物I1～I3

樹脂組成物（I1）：

（調製方法）：蒸留精製したジメチルテレフタレート83g、1,4-ブタンジオール783g及び2-ブテン-1,4-ジオール35.2gに、酢酸カルシウム1.82g及び酸化アンチモン3.64gを添加し、攪拌機、窒素ガス導入管及び蒸留用側管を有し、かつ真空系に連結された重合管に入れ、油浴により180℃に加熱し、窒素ガスを少量づつ供給した。留出するメタノール量が理論値に達したところで攪拌を開始し、徐々に系内の温度を250～260℃まで昇温すると共に、真空度100Pa以下まで導いた。生成する1,4-ブタンジオールを少量ずつ留出させながら、2～3時間を要して縮合反応を進め、適宜テトラクロロエタン/フェノール=40/60（体積比）の混合溶媒中の相対粘度を測定し、数平均分子量が10000に達したところで反応を終結させてPBTを得た。得られたポリマーの不飽和結合の濃度は、分子中に平均2個、0.2mol/kgであり、このポリマーを樹脂組成物（I1）とした。

【0201】樹脂組成物（I2）：

（調製方法）：前記（I1）の製造において1,4-ブタンジオールを819gに、2-ブテン-1,4-ジオールを70.4gに代えた他は、前記（I1）と同様にして数平均分子量約10000のポリマーを得た。得られたポリマーの不飽和結合の濃度は、分子中に平均4個、0.4mol/kgであり、このポリマーを単独で樹脂組成物（I2）とした。

【0202】樹脂組成物（I3）：

（調製方法）：前記樹脂組成物（I2）100重量部に対し、トリメチロールプロパントリメチルメタクリレート（TRIM）を1重量部の割合で混合した混合物を、二軸押出機を用いて熔融混練し、樹脂組成物（I3）を得た。

【0203】樹脂組成物J

（調製方法）：メラミン樹脂（住友ベークライト（株）製「スミコンMMC-50（黒着色品）」）を用いて、100mm×100mm×4mmの平板を成形し、この平板を樹脂組成物（J）の試料として用いた。

【0204】樹脂組成物K

（調製方法）：ビスフェノールA系エポキシ樹脂（Shell（株）製「EPİKOTE828」）100重量部に対して、6重量部の割合でジエチルアミノプロピルアミンを添加し、100℃で硬化させ、100mm×100mm×4mmの平板を成形し、この平板を樹脂組

成物（K）の試料として用いた。

【0205】樹脂組成物L

（調製方法）：無水マレイン酸604g、プロピレングリコール507gをハイドロキノンモノメチルエーテル0.22g及びエステル化触媒としてのジブチル錫オキサイド0.6gの存在下、常圧の窒素気流中、180～190℃で脱水縮合させ、重量平均分子量5800の不飽和ポリエステルを得た。この不飽和ポリエステルにナフテン酸コバルト3.4gを加え、600gのエチルメタクリレート及び100gのスチレンで溶解希釈した。この希釈液100重量部に対し、有機過酸化物（日本油脂（株）製 パープチルオー）を3重量部の割合で添加し、攪拌の後、80℃で硬化させ100mm×100mm×4mmの平板を成形し、この平板を樹脂組成物（L）の試料として用いた。

【0206】[未加硫ゴム組成物（R）]下記成分を所定の割合で配合し、未加硫ゴム組成物（R1～R8）を調製した。

【0207】ゴム組成物R1

(i) ゴム100重量部（エチレンプロピレンジエンゴム（ジエン含量8.2重量%）90重量部、ポリオクテニレンゴム10重量部）

(ii) フィラー[カーボンブラック（FEF）]1重量部

(iii) ラジカル発生剤[有機過酸化物（ジクミルパーオキサイド）]5重量部

(iv) 加硫活性剤0重量部

(v) 可塑剤（プロセスオイル）100重量部

(vi) 酸化亜鉛5重量部

(vii) ステアリン酸1重量部

30 ゴム組成物R2

(i) ゴム100重量部（エチレンプロピレンジエンゴム（ジエン含量8.2重量%）90重量部、ポリオクテニレンゴム10重量部）

(ii) フィラー[カーボンブラック（FEF）]1重量部

(iii) ラジカル発生剤[有機過酸化物（ジクミルパーオキサイド）]5重量部

(iv) 加硫活性剤（トリメチロールプロパントリメタクリレート）1重量部

(v) 可塑剤（プロセスオイル）100重量部

40 (vi) 酸化亜鉛5重量部

(vii) ステアリン酸1重量部

ゴム組成物R3

(i) ゴム100重量部（エチレンプロピレンジエンゴム（ジエン含量8.2重量%）90重量部、ポリオクテニレンゴム10重量部）

(ii) フィラー[カーボンブラック（FEF）]1重量部

(iii) ラジカル発生剤[有機過酸化物（ジクミルパーオキサイド）]5重量部

(iv) 加硫活性剤（ブタンジオールジメタクリレート）2重量部

- (v) 可塑剤（プロセスオイル） 100 重量部
 (vi) 酸化亜鉛 5 重量部
 (vii) ステアリン酸 1 重量部

ゴム組成物 R 4

- (i) ゴム 100 重量部（エチレンプロピレンジエンゴム（ジエン含量 8.2 重量%） 90 重量部、ポリオクテニレンゴム 10 重量部）
 (ii) フィラー[カーボンブラック（FEF）] 1 重量部
 (iii) ラジカル発生剤（テトラメチルチウラムジスルフィド） 3 重量部
 (iv) 加硫活性剤（トリメチロールプロパントリメタクリレート） 1 重量部
 (v) 可塑剤（プロセスオイル） 100 重量部
 (vi) 酸化亜鉛 5 重量部
 (vii) ステアリン酸 1 重量部

ゴム組成物 R 5

- (i) ゴム 100 重量部（天然ゴム 60 重量部、エチレンプロピレンジエンゴム 35 重量部、ポリオクテニレンゴム 5 重量部）
 (ii) フィラー[カーボンブラック（FEF）] 1 重量部
 (iii) ラジカル発生剤[有機過酸化物（ジクミルパーオキサイド）] 5 重量部
 (iv) 加硫活性剤（トリメチロールプロパントリメタクリレート） 1 重量部
 (v) 可塑剤（プロセスオイル） 100 重量部
 (vi) 酸化亜鉛 5 重量部
 (vii) ステアリン酸 1 重量部

ゴム組成物 R 6

- (i) シリコーンゴム（「SH851」、東レ・ダウコーニング（株）製） 100 重量部
 (ii) フィラー 0 重量部
 (iii) ラジカル発生剤[有機過酸化物（ジクミルパーオキ

*キサイド）] 3 重量部

- (iv) 加硫活性剤（トリメチロールプロパントリメタクリレート） 1 重量部
 (v) 可塑剤（オイル） 0 重量部
 (vi) 酸化亜鉛 0 重量部
 (vii) ステアリン酸 0 重量部

ゴム組成物 R 7

- (i) シリコーンゴム（「4104U」、東レ・ダウコーニング（株）製） 100 重量部
 (ii) フィラー 0 重量部
 (iii) ラジカル発生剤（2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルペルオキシ）ヘキシン-3, 日本油脂（株）製） 4 重量部
 (iv) 加硫活性剤 0 重量部
 (v) 可塑剤（オイル） 0 重量部
 (vi) 酸化亜鉛 0 重量部
 (vii) ステアリン酸 0 重量部

ゴム組成物 R 8

- (i) フッ素ゴム（FKM）（Dai EL「G920」、ダイキン工業（株）製） 100 重量部
 (ii) フィラー 0 重量部
 (iii) ラジカル発生剤（ジクミルパーオキサイド） 3 重量部
 (iv) 加硫活性剤（トリアリルイソシアヌレート） 4 重量部
 (v) 可塑剤（オイル） 0 重量部
 (vi) 酸化亜鉛 0 重量部
 (vii) ステアリン酸 0 重量部

未加硫ゴム組成物（R 1～R 8）の成分組成を下記の表 1 に示す。

【0208】

【表 1】

表 1

ゴム組成物	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
ゴム	EPDM90 V10	EPDM90 V10	EPDM90 V10	EPDM90 V10	EPDM35 NR60 V5	(VNQ) SH851 100	(VNQ) 4104U 100	(FKM) Dai EL G920 100
フィラー	FEF 1	FEF 1	FEF 1	FEF 1	FEF 1	0	0	0
ラジカル発生剤	ジクミルパー O 5	ジクミルパー O 5	ジクミルパー O 5	テトラメチルチ ウラムジスル フィド 3	ジクミルパー O 5	ジクミルパー O 3	パーヘキ 25840 4	ジクミルパー O 3
加硫活性剤	0	TRIM 1	BDMA 2	TRIM 1	TRIM 1	TRIM 1	0	TAIC 4
可塑剤(オイル)	プロセスオイル 100	プロセスオイル 100	プロセスオイル 100	プロセスオイル 100	プロセスオイル 100	0	0	0
酸化亜鉛	5	5	5	5	5	0	0	0
ステアリン酸	1	1	1	1	1	0	0	0

【0209】表中の成分は以下に示す通りである。

【0210】【ゴム】 EPDM：エチレンプロピレンジエンゴム、

V：ポリオクテニレンゴム、

NR：天然ゴム、

Q-1：シリコーンゴム（SH851）、

Q-2：シリコーンゴム（4104U）、

FKM：フッ素ゴム

【フィラー】 FEF：カーボンブラック

50 【ラジカル発生剤】 DKPO：ジクミルパーオキサイ

ド、

TMTD: テトラメチルチウラムジスルフィド、
 パーヘキサ25B40: 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ
 (t-ブチルペルオキシド) ヘキシン-3

[加硫活性剤] TRIM: トリメチロールプロパント
 リメタクリレート、

BDMA: ブタンジオールジメタクリレート、

TAIC: トリアリルイソシアヌレート。

【0211】実施例1~99及び比較例1~41

前記樹脂組成物を冷凍粉碎法により粉碎し、粒子径80
 μm以下の粉体に調製した。得られた樹脂粉体40重量
 部と前記ゴム組成物100重量部とを表2~表10に示
 す組合せで用い、温度80℃でロールにより混合混練
 し、混練物を圧縮成形機を用い温度180℃で、厚さ3
 mmの平板に成形するとともに、加硫させ複分散体を
 製造した。

【0212】得られた平板状複分散体について、温度
 20℃、相対湿度65%で引っ張り破断強度及びテーパ
 ー磨耗量(研磨石CS517)を測定した。なお、引っ
 張り試験の結果は、樹脂粉体を混合しないゴム組成物単
 体の引っ張り強度を100としたとき、各試験片の引っ
 張り強度をゴム組成物単体の引っ張り強度に対する相対
 値で示した。

*

表2

	樹脂			D A R1:EP+V Perox 5		
	種類	内容	1分子中の活性 原子の個数	ゴム/樹脂 接合強度	引っ張り 強度	テーパ- 磨耗量 mg
実施例1	A1:PA612	NH ₂ /COOH=9/1	7.2	A	73	12.8
実施例2	A2:PA612	NH ₂ /COOH=1/1	4.0	A	68	13.2
実施例3	A3:PA612	NH ₂ /COOH=3/7	2.4	B	65	13.0
実施例4	A4:PA612	NH ₂ /COOH=3/7	2.4	A	95	11.2
比較例1	A5:PA612	NH ₂ /COOH=1/9	0.8	C	48	21.6
実施例5	B1:PA66	NH ₂ /COOH=1/1	2.0	B	71	12.3
比較例2	B2:PA66	NH ₂ /COOH=1/3	1.0	C	49	19.6
実施例6	C1:PA6	NH ₂ /COOH=1/1	4.0	A	89	11.1
実施例7	C2:PA6	NH ₂ /COOH=1/3	2.0	B	74	11.0
比較例3	C3:PA6	NH ₂ /COOH=1/4	1.6	C	42	23.6
実施例8	D1:T5000	NH ₂ /COOH=1/1	>5	B	65	13.4
実施例9	D2:T5000	NH ₂ /COOH=1/3	>4	B	68	12.7
実施例10	D3:T5000	NH ₂ /COOH=1/4	>3.8	B	62	13.8
比較例4	E1:PBT	OH/COOH=1/1	0.0	C	28	23.6
実施例11	E2:m-PBT	NH ₂ /OH=1/1	4.0	A	95	11.5
実施例12	F:PPE	—	>4	B	83	21.2
実施例13	G:PP	—	>9	B	68	19.1
実施例14	H:POW	—	>6	B	56	15.6

【0217】

【表3】

*【0213】なお、ゴム/樹脂間の接合強度は次のよう
 にして測定した。

【0214】上記各樹脂材料を射出成形により厚み2m
 mの平板に成形した。別途上記ゴム材料について厚み2
 mmの未加硫シートを作製し、両者を接触下、180
 °、10分間の条件で圧縮成形機により加硫接着させ
 た。接着後24時間放置し、180°剥離試験に供し
 た。この剥離試験において、全てゴム材の凝集破壊によ
 り両者の剥離が進行したとき、接合強度を「A」と評価
 した。一方、剥離の全てがゴム/樹脂間の界面剥離にお
 いて進行したとき、接合強度を「C」と評価し、ゴム側
 の凝集破壊とゴム樹脂間の界面剥離が複合して生じたと
 き「B」と評価した。

【0215】結果を表2~10に示す。なお、表中、
 「1分子中の活性原子の個数」は、MOPACPM3の
 計算で得られた熱可塑性樹脂1分子中の活性原子(S≧
 0.006)の個数を示す。なお、前記計算において、
 Ecは-8eV(ラジカル発生剤が過酸化物の場合)、
 又は-6eV(ラジカル発生剤がテトラメチルチウラム
 ジスルフィドの場合)とした。

【0216】

【表2】

表 3

	樹脂			J A R2:EP+V Perox 5/TRIM 1		
	種類	内容	1 分子中の活性 原子の個数	ゴム/樹脂 混合濃度	引張り 強度	テハ- 摩耗量 mg
実施例 15	A1:PA612	NH ₂ /COOH=9/1	7.2	A	95	11.1
実施例 16	A4:PA612	NH ₂ /COOH=1/1	4.0	A	89	12.1
実施例 17	A5:PA612	NH ₂ /COOH=3/7	2.4	A	76	13.4
比較例 5	A6:PA612	NH ₂ /COOH=1/9	0.8	C	49	22.0
実施例 18	B1:PA66	NH ₂ /COOH=1/1	2.0	A	88	11.4
比較例 6	B2:PA66	NH ₂ /COOH=1/3	1.0	C	49	24.3
実施例 19	C1:PA6	NH ₂ /COOH=1/1	4.0	A	99	11.7
実施例 20	C2:PA6	NH ₂ /COOH=1/3	2.0	A	89	11.5
比較例 7	C3:PA6	NH ₂ /COOH=1/4	1.6	C	48	19.8
実施例 21	D1:T5000	NH ₂ /COOH=1/1	>5	A	92	12.0
実施例 22	D2:T5000	NH ₂ /COOH=1/3	>4	B	72	12.1
実施例 23	D3:T5000	NH ₂ /COOH=1/4	>3.8	B	64	18.5
比較例 8	E1:PBT	OH/COOH=1/1	0.0	C	26	29.1
実施例 24	E2:m-PBT	NH ₂ /OH=1/1	4.0	A	95	12.6
実施例 25	F:PPE	—	>4	A	99	11.3
実施例 26	G:PP	—	>9	B	66	18.8
実施例 27	H:POW	—	>6	B	59	20.1

【0218】

* * 【表 4】

表 4

	樹脂			J A R3:EP+V Perox 5/BDMA 2		
	種類	内容	1 分子中の活性 原子の個数	ゴム/樹脂 混合濃度	引張り 強度	テハ- 摩耗量 mg
実施例 28	A1:PA612	NH ₂ /COOH=9/1	7.2	A	82	12.1
実施例 29	A4:PA612	NH ₂ /COOH=1/1	4.0	A	94	11.8
実施例 30	A5:PA612	NH ₂ /COOH=3/7	2.4	B	70	13.0
比較例 9	A6:PA612	NH ₂ /COOH=1/9	0.8	C	45	23.3
実施例 31	B1:PA66	NH ₂ /COOH=1/1	2.0	A	82	11.7
比較例 10	B2:PA66	NH ₂ /COOH=1/3	1.0	C	43	20.7
実施例 32	C1:PA6	NH ₂ /COOH=1/1	4.0	A	82	12.4
実施例 33	C2:PA6	NH ₂ /COOH=1/3	2.0	A	83	12.0
比較例 11	C3:PA6	NH ₂ /COOH=1/4	1.6	C	48	18.9
実施例 34	D1:T5000	NH ₂ /COOH=1/1	>5	B	85	11.6
実施例 35	D2:T5000	NH ₂ /COOH=1/3	>4	B	74	12.4
実施例 36	D3:T5000	NH ₂ /COOH=1/4	>3.8	B	57	18.9
比較例 12	E1:PBT	OH/COOH=1/1	0.0	C	34	29.7
実施例 37	E2:m-PBT	NH ₂ /OH=1/1	4.0	A	94	13.0
実施例 38	F:PPE	—	>4	A	95	13.6
実施例 39	G:PP	—	>9	B	64	19.8
実施例 40	H:POW	—	>6	B	58	19.8

【0219】

【表 5】

表5

	樹脂			J' A R4:EP+V TMTD3 Trim1		
	種類	内容	1分子中の活性 原子の個数	ゴム/樹脂 接合強度	引張り 強度	γ-A'- 磨耗量 mg
比較例 13	A1:PA612	NH ₂ /COOH=9/1	0	C	42	25.1
比較例 14	A4:PA612	NH ₂ /COOH=1/1	0	C	43	27.9
比較例 15	A5:PA612	NH ₂ /COOH=3/7	0	C	38	24.4
比較例 16	A6:PA612	NH ₂ /COOH=1/9	0	C	28	31.1
比較例 17	B1:PA66	NH ₂ /COOH=1/1	0	C	36	26.7
比較例 18	B2:PA66	NH ₂ /COOH=1/3	0	C	40	28.9
実施例 41	C1:PA6	NH ₂ /COOH=1/1	2.0	B	76	18.8
比較例 19	C2:PA6	NH ₂ /COOH=1/3	1.0	C	48	23.4
比較例 20	C3:PA6	NH ₂ /COOH=1/4	0.8	C	44	29.6
比較例 21	D1:T5000	NH ₂ /COOH=1/1	0	C	39	25.3
比較例 22	D2:T5000	NH ₂ /COOH=1/3	0	C	47	32.3
比較例 23	D3:T5000	NH ₂ /COOH=1/4	0	C	46	28.7
比較例 24	E1:PBT	OH/COOH=1/1	0	C	28	35.1
実施例 42	E2:m-PBT	NH ₂ /OH=1/1	2.0	B	77	17.7
比較例 25	F:PPE	—	0	C	40	22.1
実施例 43	G:PP	—	>3	B	51	21.6
実施例 44	H:POM	—	>4	B	52	20.7

【0220】

* * 【表6】

表6

	樹脂			J' A R5:EP/NR Perox5 Trim1		
	種類	内容	1分子中の活性 原子の個数	ゴム/樹脂 接合強度	引張り 強度	γ-A'- 磨耗量 mg
実施例 45	A1:PA612	NH ₂ /COOH=9/1	7.2	A	87	3.1
実施例 46	A4:PA612	NH ₂ /COOH=1/1	4.0	A	85	3.5
実施例 47	A5:PA612	NH ₂ /COOH=3/7	2.4	B	84	8.8
比較例 26	A6:PA612	NH ₂ /COOH=1/9	0.8	C	41	12.1
実施例 48	B1:PA66	NH ₂ /COOH=1/1	2.0	B	72	6.7
比較例 27	B2:PA66	NH ₂ /COOH=1/3	1.0	C	38	15.3
実施例 49	C1:PA6	NH ₂ /COOH=1/1	4.0	A	92	4.1
実施例 50	C2:PA6	NH ₂ /COOH=1/3	2.0	B	71	8.1
比較例 28	C3:PA6	NH ₂ /COOH=1/4	1.6	C	44	11.1
実施例 51	D1:T5000	NH ₂ /COOH=1/1	>5	B	68	9.1
実施例 52	D2:T5000	NH ₂ /COOH=1/3	>4	B	71	8.4
実施例 53	D3:T5000	NH ₂ /COOH=1/4	>3.8	B	65	8.9
比較例 29	E1:PBT	OH/COOH=1/1	0	C	31	16.3
実施例 54	E2:m-PBT	NH ₂ /OH=1/1	4.0	A	72	3.8
実施例 55	F:PPE	—	>4	B	65	7.6
実施例 56	G:PP	—	>9	B	69	8.8
実施例 57	H:POM	—	>6	B	67	9.3

【0221】

※ ※ 【表7】

表7

	樹脂			J' A R6:SHB51 Perox 5 TRIM 1		
	種類	内容	1分子中の活性 原子の個数	ゴム/樹脂 接合強度	引張り 強度	γ-A'- 磨耗量 mg
実施例 58	A4:PA612	NH ₂ /COOH=1/1	4.0	A	92	29
比較例 30	A6:PA612	NH ₂ /COOH=1/9	0.8	C	40	49
実施例 59	B1:PA66	NH ₂ /COOH=1/1	2.0	B	78	38
比較例 31	B2:PA66	NH ₂ /COOH=1/3	1.0	C	33	52
実施例 60	C1:PA6	NH ₂ /COOH=1/1	4.0	A	89	26
比較例 32	C3:PA6	NH ₂ /COOH=1/4	1.6	C	21	45
比較例 33	E1:PBT	OH/COOH=1/1	0	C	38	54
実施例 61	E2:m-PBT	NH ₂ /OH=1/1	4.0	A	88	31
実施例 62	F:PPE	—	>4	A	91	26
実施例 63	G:PP	—	>9	B	69	39
実施例 64	H:POM	—	>6	A	82	30

【0222】

50 【表8】

表 8

	樹脂			J A R7:4104U Perhexa 4		
	種類	内容	1 分子中の活性 原子の個数	ゴム/樹脂 接合強度	引 張 り 強度	テーパー 磨耗量 mg
実施例 65	A4:PA612	NH ₂ /COOH=1/1	4.0	A	71	31
比較例 34	A6:PA612	NH ₂ /COOH=1/9	0.8	C	38	53
実施例 66	B1:PA66	NH ₂ /COOH=1/1	2.0	B	68	41
比較例 35	B2:PA66	NH ₂ /COOH=1/3	1.0	C	36	49
実施例 67	C1:PA6	NH ₂ /COOH=1/1	4.0	B	72	37
比較例 36	C3:PA6	NH ₂ /COOH=1/4	1.6	C	33	47
比較例 37	E1:PBT	OH/COOH=1/1	0	C	48	46
実施例 68	E2:m-PBT	NH ₂ /OH=1/1	4.0	B	76	39
実施例 69	F:PPE	—	>4	A	89	33
実施例 70	G:PP	—	>9	B	55	40
実施例 71	H:POM	—	>6	B	68	41

【0223】

* * 【表 9】

表 9

	樹脂			J A R8:G920 Luperox 3 TAIC 4		
	種類	内容	1 分子中の活性 原子の個数	ゴム/樹脂 接合強度	引 張 り 強度	テーパー 磨耗量 mg
実施例 72	A4:PA612	NH ₂ /COOH=1/1	4.0	A	65	35
比較例 38	A6:PA612	NH ₂ /COOH=1/9	0.8	C	31	45
実施例 73	B1:PA66	NH ₂ /COOH=1/1	2.0	B	51	31
比較例 39	B2:PA66	NH ₂ /COOH=1/3	1.0	C	28	50
実施例 74	C1:PA6	NH ₂ /COOH=1/1	4.0	B	63	39
比較例 40	C3:PA6	NH ₂ /COOH=1/4	1.6	C	37	48
比較例 41	E1:PBT	OH/COOH=1/1	0	C	46	50
実施例 75	E2:m-PBT	NH ₂ /OH=1/1	4.0	B	69	35
実施例 76	F:PPE	—	>4	A	84	27
実施例 77	G:PP	—	>9	B	71	39
実施例 78	H:POM	—	>6	B	62	40

【0224】

【表 10】

表 10

	樹脂		ゴム		
	種類	種類	ゴム/樹脂 接合強度	引張り 強度	テーパー 磨耗量mg
実施例 79	I 1	R 1	B	62	13.1
実施例 80	I 1	R 2	A	93	11.3
実施例 81	I 1	R 5	A	85	12.1
実施例 82	I 1	R 6	B	75	31
実施例 83	I 2	R 1	A	68	12.5
実施例 84	I 2	R 2	A	89	11.9
実施例 85	I 2	R 5	A	92	12.3
実施例 86	I 2	R 6	A	81	25
実施例 87	I 3	R 1	A	92	11.1
実施例 88	J	R 1	B	63	14.0
実施例 89	J	R 2	B	68	14.8
実施例 90	J	R 5	B	65	13.6
実施例 91	J	R 6	B	63	39
実施例 92	K	R 1	B	73	12.3
実施例 93	K	R 2	B	78	12.5
実施例 94	K	R 5	B	81	12.5
実施例 95	K	R 6	B	71	35
実施例 96	L	R 1	B	71	12.4
実施例 97	L	R 2	A	89	12.1
実施例 98	L	R 5	A	87	11.9
実施例 99	L	R 6	B	75	33

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AC02W BB00W BB00X BC02X
BD00X BD12W BF05X BG02X
BG04W BG04X CB00X CC02X
CC13X CD00X CF00X CF04X
CF16X CF21X CG00X CH00X
CH07X CK02W CK02X CL00X
CL01X CL02X CL03X CM04X
CN01X CN02X CN03X CP00W
CP00X DA047 EK017 EK037
EK047 EK057 EQ017 EV167
FD010 FD020 FD147 FD150
FD170 FD320 GN00